JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE, R. WILLSTÄTTER UND H. WIELAND.

BAND 439.

MIT 10 ABBILDUNGEN.

1924

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H. LEIPZIG u. BERLIN

Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Leipzig-Berlin 1924.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Inhalt des 439. Bandes.

	Seite
Anschütz, Richard, und Karl Riepenkröger †, Über α-Disalicylid und β-Disalicylid. 2. Abhandlung	1
Anschütz, Richard, Über α-Dikresotide	8
Wienhaus, Heinrich, und Paul Schumm, Zur Chemie der Terpengruppe. I. Bildung und Umwandlungen des Verbenons und Verbenols aus Terpentinöl	20
Bülow, C., und F. Seidel, Über die Umsetzungen des Chloraceton-2,4-dinitro-phenylhydrazons	48
Windaus, A., Untersuchungen über die Konstitution des Colchicins	59
Diels, Otto, Rudolf Beckmann und Gerrit Tönnies, Über das Kohlensuboxyd. Mit 3 Figuren im Text	76
Hieber, Walter, Zum Problem des Ringschlusses bei Anlagerungsverbindungen. I. Vielgliedrige cyclische Molekülverbindungen der Zinnhalogenide. Mit 2 Figuren im Text	97
Auwers, K. v., Weitere Untersuchungen über die Bildung von Cumaranonen, Chromanonen und Oxyhydrindonen aus Phenolen	132
Fischer, Hans, und Costin Nenitzescu, Synthesen der Phyllopyrrol-carbonsäure. (2. Mitteilung über Aufbau der sauren Spaltprodukte des Blutfarbstoffs.)	175
Fischer, Hans, und Heinz Scheyer, Einwirkung von Halogen auf substituierte Pyrrole; ein Dipyrryläthan und Synthese eines Farbstoffes aus vier Pyrrolkernen. (2. Mitteilung.)	185
Wieland, Heinrich, und Franz Bergel, Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge VIII. Zum oxydativen Abbau der Aminosäuren. Mit 1 Figur im Text	196
Bülow, C., und E. King, Beiträge zur Kenntnis des Acetessiganilids	211
Aschan, Ossian, Über Dipren, ein neues Terpen	221
Fries, K., und H. Engel, Zur Kenntnis des Reaktionsverlaufes bei Substitutionsvorgängen	232
Fischer, Hans, und M. Heyse, Über Tripyrrylmethane	246
Anschütz, Ludwig, Über den Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Phosphorchloriden auf Phenolcarbonsäuren	265
Straus, Fritz, und Hans Grindel, Über die Bildung von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen bei der katalytischen Hydrierung von aromatischen und fettaromatischen Carbonylverbindungen. Mit 4 Figuren im Text	276

137967

Digitized by Google

Alphabetisches Autorenregister.

Anschütz, L. 265.
Anschütz, R. 8.
Anschütz, R. und K. Riepenkröger 1.
Aschan, O. 221.
Auwers, K. v. 132.
Beckmann, R. siehe Diels.
Bergel, H. siehe Wieland.
Bülow, C. und E. King 211.
Bülow, C und F. Seidel 48.
Diels, O., R. Beckmann und G. Tönnies 76.
Engel, H. siehe Fries.
Fischer, H. und M. Heyse 246.
Fischer H. und C. Nenitzescu 175.
Fischer, H. und H. Scheyer 185.
Fries, K. und H. Engel 232.
Grindel H. siehe Straus.
Heyse, M. siehe Fischer.
Hieber W. 97.
King, E. siehe Bülow.
Nenitzescu, C. siehe Fischer.
Riepenkröger, K. siehe Anschütz.
Scheyer, H. siehe Fischer.
Schumm, P. siehe Wienhaus.
Seidel, F. siehe Bülow.
Straus, F. und H. Grindel 276.
Tönnies, G. siehe Diels.
Wieland, H. und F. Bergel 196.
Wienhaus, H. und P. Schumm 20.
Windaus, A. 59.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE.

439. Band.

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

Über α-Disalicylid und β-Disalicylid;

von *Richard Anschütz* und *Karl Riepenkröger* †.

2. Abhandlung.[1])

(Eingelaufen am 1. Mai 1924.)

Wie der eine von uns (A.) früher berichtete, bilden sich α- und β-Disalicylid nebeneinander, wenn man α-Disalicylid, β-Disalicylid, Tetrasalicylid oder Polysalicylid unter vermindertem Druck destilliert. Stets ist jedoch die Menge des bei 200° schmelzenden β-Disalicylides viel geringer als die des bei 212—213° schmelzenden α-Disalicylides. Anfangs suchte man diese beiden Salicylide durch Umkrystallisieren aus Chloroform voneinander zu trennen, allein bei der nahezu gleich großen Löslichkeit beider Salicylide[2]) war der Rückschluß aus den Schmelzpunkten der Fraktionen auf ihren Gehalt an α- oder β-Disalicylid naturgemäß sehr unsicher. Die Versuche sind daher wiederholt und das β-Disalicylid ist von dem α-Disalicylid durch Erhitzen mit Methylalkohol auf 100° befreit worden, der das α-Disalicylid in Salicoyl-salicylsäure-methylester[3])

[1]) B. 52, 1887 (1919).

[2]) Bei 18° braucht 1 g α-Disalicylid 127,4 g Chloroform, 1 g β-Disalicylid 126,3 g Chloroform zur Auflösung nach je zwei Bestimmungen.

[3]) Die *Namen für die Carbonsäure-radikale* würde man zweckmäßig von denen der *Alkohol-radikale* dadurch unterscheiden, daß man sie im Hinblick auf den Namen des Radikals *Benzoyl* alle auf *oyl* endigen ließe, ein Vorschlag, den schon vor 67 Jahren Julius Schlossberger am Schlusse der Vorrede S. X der 4. Auflage seines Lehrbuches der organischen Chemie machte. Von Schlossberger rührt auch der Vorschlag her, die Äther der Säuren als „*Ester*" zu bezeichnen, vgl. S. X. R. Anschütz.

Digitized by Google

oder o-Diplosal-methylester[1]) umwandelt. Ohne auf die Einzelheiten der Versuche einzugehen, sei bemerkt, daß die Destillationsprodukte der drei Salicylide aus Chloroform fraktioniert krystallisiert als erstes Krystallisat stets fast scharf bei 212 bis 213° schmelzendes α-Disalicylid gaben. Die folgenden niedriger schmelzenden Krystallisate erhitzte man mit Methylalkohol und arbeitete das in Methylalkohol schwer lösliche β-Disalicylid[2]) heraus. Die nachfolgende Zusammenstellung gibt das Gewicht der angewandten Substanz und das Gewicht des daraus erhalhaltenen β-Disalicylids an:

5 g	α-Disalicylid	gaben	0,2 g	β-Disalicylid,
20 g	Tetrasalicylid	„	1,3 g	„
30 g	Polysalicylid	„	2,92 g	„

Die Ausbeute an β-Disalicylid ist daher am größten aus Polysalicylid, das bei der Darstellung des Tetrasalicylides als nicht verwertbares Nebenprodukt erhalten wird und daher für die Darstellung von β-Disalicylid ein gutes Ausgangsmaterial ist. Denn das β-Disalicylid wird nach Alfred Einhorn und Hermann Pfeiffer[3]) aus Salicylsäure mit Phosgen und Pyridin nach unseren Erfahrungen nur in sehr geringer Ausbeute erhalten.

Salicylidbildung aus Salicoylchlorid.

Wir haben das Salicoylchlorid sowohl nach dem Verfahren von Eduard Kopetschni und Ladislaus Karczag[4]) aus Natriumsalicylat mit Thionylchlorid, als nach dem Verfahren von Richard Wolffenstein[5]) aus Salicylsäure mit Thionylchlorid bereitet. Nach letzterem Verfahren erhielten wir das Salicoylchlorid durch Destillation des Reaktionsproduktes im Hochvakuum in einer Ausbeute von über 80 Proc. Den Schmelzpunkt

---

[1]) Statt der schleppenden Namen Salicylo- oder Salicoyl-salicylsäure kann man für diese Säure bequemer ihren Handelsnamen „*Diplosal*" gebrauchen und z. B. von Diplosal-methylester sprechen. Um die entsprechenden Abkömmlinge der m- und p-Oxybenzoyl-*m*- und -p-oxybenzoesäure von denen der o-Oxybenzoyl-o-oxybenzoesäure oder Salicoyl-salicylsäure zu unterscheiden, kann man die Bezeichnungen o-, m-, p-*Diplosal* verwenden.

[2]) In 100 g Methylalkohol lösen sich bei 20° 0,233 g β-Disalicylid und 0,147 g α-Disalicylid. Der o-Diplosal-methylester ist leicht löslich in Methylalkohol.

[3]) B. **34**, 2951 (1901).

[4]) B. **47**, 235 (1914).

[5]) P. Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenfabrikation **12**, 667, D. R. P. Nr. 284161, Kl. 129, ausgelegt den 19. 8. 1913.

Digitized by Google

des Salicoylchlorides fanden wir bei 19—19,5°, etwas höher als Kopetschni und Karczag, die ihn zu 17,5—18° angaben; die Siedepunktsangaben können wir bestätigen. Auch die von Kopetschni und Karczag beobachteten heftigen Selbstzersetzungserscheinungen anscheinend völlig reinen Salicoylchlorides traten mehrfach bei unseren Präparaten auf, so daß es sich empfiehlt, das Salicoylchlorid nicht in geschlossenen Röhren aufzuheben, die uns mehrfach explodierten, sondern es alsbald zu verwenden.

Beim Erhitzen unter 20 mm Druck beginnt das Salicoylchlorid (15 g) bei 110° Chlorwasserstoff abzuspalten[1]), eine Zersetzung, die unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 180° zu Ende geht. Nach dem Erkalten bildet der Rückstand eine spröde glasige Masse, aus deren Chloroformlösung sich nach 2 Tagen Polysalicylid (0,12 g) und aus dem eingeengten Filtrat Tetrasalicylid-Chloroform (0,7 g) abgeschieden hatten.

Genau so verhielt sich o-Diplosalchlorid (4 g); es gab ein Gemisch von Polysalicylid und Tetrasalicylid (zusammen 0,37 g).

Auffallend ist die leichte Löslichkeit der nach der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus beiden Chloriden hinterbliebenen, spröden glasigen Massen in Chloroform. Man hat den Eindruck, daß Polysalicylid und Tetrasalicylid zunächst nicht fertig gebildet in dem Rückstand vorhanden sind, sondern erst allmählich in der Chloroformlösung entstehen, vielleicht aus dem unbeständigen noch unbekannten einfachen Lacton der Salicylsäure.

Salicoyl-chlorid und Diäthyl-anilin. Läßt man in eine mit Eis gekühlte Lösung von Salicoyl-chlorid (10 g) in Benzol (35 ccm) langsam Diäthylanilin (20 g) tropfen, so färbt sie sich rot. Schon in der Kälte beginnt die Abscheidung von Diäthylanilin-chlorhydrat und α-Disalicylid, die durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung vollendet wird. Das abfiltrierte, vom Diäthyl-anilin-chlorhydrat befreite α-Disalicylid (3,3 g) schmolz, einmal aus Chloroform umkry-

[1]) P. Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenfabrikation 12, 669; versagte Patentanmeldung K. 50964 Kl. 129 vom 3. 4. 1912 von E. Kopetschni, Ladislaus Karczag und Paul Karczag auf ein „Verfahren zur Darstellung eines Anhydrids der Salicylsäure dadurch gekennzeichnet, daß man Salicylsäurechlorid entweder im Vakuum für sich erhitzt oder mit Salzsäure abspaltenden Mitteln behandelt". Beschrieben ist das Anhydrid dort nicht. Über Salicylidbildung aus Chloriden in Orthostellung zum Phenolhydroxyl substituierter o-Phenolcarbonsäuren vgl. R. Anschütz, A. 346, 365 (1906).

Digitized by Google

stallisiert, bei 210—212°. Das Auftreten von Tetrasalicylid und Polysalicylid ist nicht beobachtet worden.

Über die halbseitige Aufspaltung des α-Disalicylides mit Anilin, p-Toluidin und Ammoniak. Der eine von uns (A.) hatte früher[1]) gefunden, daß sowohl α- als β-Disalicylid, mit trockenem Ammoniak in Chloroformlösung behandelt, in das kanariengelbe Ammoniumsalz des von Schulerud[2]) entdeckten Disalicoylimides übergehen. Er hatte demgemäß die von ihm aufgefundenen Umwandlungsprodukte von α-Disalicylid mit Anilin und p-Toluidin als N-Salicoyl-derivate des Anilins und p-Toluidins aufgefaßt. G. Schroeter[3]), der kurz darauf die Bildung von α-Disalicylid, das er Salosalicylid nannte, aus o-Diplosalchlorid beschrieb, hatte es ebenfalls mit Anilin behandelt und gezeigt, daß das entstandene Anilid auch durch Umsetzung von o-Diplosal-chlorid mit Anilin entsteht; Schroeter sah darin den Beweis, daß es o-Diplosal-anilid ist. Wir haben diese Beobachtungen ergänzt durch die Umwandlung des o-Diplosalanilides in das O-Acetoyl-o-diplosal-anilid und die Darstellung dieser Verbindung aus O-Acetoyl-o-diplosal-chlorid.

Ferner ist es uns gelungen, das α-Disalocylid auch mit Ammoniak halbseitig aufzuspalten und es in das o-Diplosal-amid umzuwandeln, das auch aus o-Diplosal-chlorid erhalten werden konnte.

Mit einem Überschuß von Ammoniak behandelt, geht das o-Diplosal-amid oder O-Salicoyl-salicylsäure-amid in die kanariengelbe Ammoniumverbindung des Disalicoyl-imides oder N-Salicoyl-salicylsäure-amid über, aus dem es Mc Connan[4]) durch Kochen mit Eisessig bereitet hat und dessen Diacetyl-derivat wir darstellten. Aus dem o-Diplosal-amid entsteht bei der Einwirkung von Acetoyl-chlorid und Pyridin bei niederer Temperatur das O-Acetoyl-o-diplosal-amid, das wir auch aus dem O-Acetoyl-salicoyl-salicylsäure-chlorid oder Acetoyl-o-diplosalchlorid mit Ammoniak darstellten.

---

[1]) B. 52, 1887 (1919). [2]) J. pr [2] 22, 288 (1880).

[3]) B. 52, 2224 (1919). Vgl. P. Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenfabrikation 13, 669; Patentanmeldung B 74442 Kl 129 vom 23. 10. 1913. Der sehr kurze Auszug, der mir entgangen war, enthält keine Formel und keine Beschreibung des „*Salicylosalicylsäureanhydrids*". R. Anschütz.

[4]) J. ch. soc. 91, 196 (1907).

Digitized by Google

Acetoyl-o-diplosal-chlorid, Acetoyl-salicoyl-salicylsäurechlorid,
$CH_3CO.O[2]C_6H_4[1]CO.O[2]C_6H_4[1]COCl$,

Schmelzp. 104—105°, entsteht, wenn Acetyl-o-diplosal mit $CHCl_3$ und einem Überschuß von $SOCl_2$ am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Entwicklung von ClH erwärmt wird. Die entstandene bräunlich gelbe Lösung befreit man durch Erhitzen unter vermindertem Druck von $CHCl_3$ und $SOCl_2$ und krystallisiert den Rückstand aus C_6H_6 um. Man erhält auf diese Weise das Produkt in farblosen, scharfkantigen, zu Krusten verwachsenen Krystallen.

0,281 g Subst.: 0,6225 g CO_2, 0,0908 g H_2O. — 0,3122 g Subst.: 0,6914 g CO_2, 0,0993 g H_2O. — 0,5487 g Subst.: 0,251 g AgCl. —0,7228 g Subst.: 0,3591 g AgCl.

$C_{16}H_{11}O_5Cl$	Ber. C 60,28	H 3,45	Cl 11,14
	Gef. „ 60,41, 60,4	„ 3,59, 3,53	„ 11,31, 11,21.

Das zugehörige *Anilid*, Schmelzp. 140—141°, entsteht aus Acetoyl-o-diplosal-chlorid (5 g), gelöst in trockenem Äther (200 ccm), beim Versetzen mit einer Lösung von Anilin (2,8 g) in Äther (30 ccm). Das durch Waschen mit Wasser von Anilin-chlorhydrat befreite Anilid krystallisiert aus 92-proc. Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln.

Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man o-Diplosal-anilid[1]) (2,5 g) mit Essigsäure-anhydrid (3 g) unter Zusatz von einem Tropfen reiner Schwefelsäure 1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt. Die Masse verflüssigt sich und wird zur Beseitigung der Schwefelsäure mit etwas Calciumacetat (0,1 g) versetzt. Die beim Erkalten erstarrende Masse löst man in heißem Chloroform, filtriert heiß und krystallisiert das beim Erkalten als weißes Pulver sich abscheidende Acetoyl-o-diplosal-anilid aus 92-proc. Alkohol um; die alkoholische Lösung wird von Ferrichloridlösung nicht merklich gefärbt.

Zu den Analysen I und III hat das aus Acetoyl-salicoyl-salicylsäurechlorid, zu den Analysen II und IV das aus o-Diplosal-anilid hergestellte Acetoyl-o-diplosal-anilid gedient.

0,2882 g Subst.: 0,7483 g CO_2, 0,124 g H_2O. — 0,1896 g Subst.: 0,4888 g CO_2, 0,0838 g H_2O. — 0,1959 g Subst.: 7,6 ccm N (14°, 750 mm). — 0,2239 g Subst.: 9,3 ccm N (15°, 751 mm).

$C_{21}H_{17}O_5N$	Ber. C 70,4	H 4,53	N 3,73
	Gef. „ 70,83, 70,31	„ 4,77, 4,91	„ 4,14, 4,34.

Salicoyl-salicylsäure-amid, o-Diplosal-amid,
$HO[2]C_6H_4[1]CO.O[2]C_6H_4[1]CO.NH_2$,

wird erhalten, wenn man α-Disalicylid (1 g) in Chloroform (145 g) mit einer Lösung der äquimolekularen Menge Ammoniak

[1]) Der Schmelzpunkt des o-Diplosal-anilides ist durch einen Schreibfehler B. 52, 1890 (1919) irrtümlich zu 165° angegeben, er liegt bei 160°, der des o-Diplosal-p-toluidids ist S. 1891 zu 149° statt zu 159° angegeben.

Digitized by Google

(0,07 g) in Chloroform (5 g) versetzt und die Mischung in einem gut verschlossenen Gefäß drei Tage sich selbst überläßt, wobei keine Gelbfärbung eintritt. Hierauf destilliert man das Chloroform ab und krystallisiert das fast reine Amid aus Eisessig um. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man in Chloroform (50 ccm) gelöstes Salicoyl-salicylsäure-chlorid mit der diäquimolekularen Menge Ammoniak (1,22 g) in Chloroform (48 g) unter Eiswasserkühlung und *ständigem Schütteln* versetzt. Der sofort entstehende rein weiße Niederschlag gab, abfiltriert, mit Wasser von Salmiak befreit, reines o-Diplosal-amid (6,2 g). Die Chloroform-Mutterlauge hinterließ nach dem Abdestillieren des Chloroforms eine weitere Menge Amid (0,9 g). Die Ausbeute betrug 76,4 Proc. der berechneten Menge, sie ist bei späteren Versuchen auf 90 Proc. gesteigert worden.

Das o-Diplosal-amid krystallisiert aus Chloroform in mikroskopisch kleinen Nädelchen. In 100 Teilen Chloroform lösen sich bei 20° 1,896 g Amid, also 1 Teil Amid in 52,74 Teilen Chloroform. Aus Eisessiglösung scheidet sich das Amid beim Erkalten in feinen, weißen Nadeln ab. In Benzol ist das Amid sehr schwer löslich und krystallisiert aus heißem Alkohol beim Erkalten in feinen Flocken, die sich unter dem Mikroskop zu einem Gewirr feiner Nadeln auflösen.

Beim Erhitzen geht das Salicoyl-salicylsäure-amid in das Disalicoyl-imid über, daher findet man den Schmelzpunkt bei 185—189°, während eine Probe, in ein vorher auf 150° erwärmtes Bad eingetaucht, schmilzt, um sofort wieder zu erstarren und dann bei 185—189° zu schmelzen. Leitet man in die Chloroformlösung des Amides trockenes Ammoniakgas ein, so färbt sie sich sofort gelb und nach kurzer Zeit scheidet sich die kanariengelbe Ammoniumverbindung des Disalicoylimides ab. Die alkoholische Lösung des Amides färbt sich, mit Ferrichlorid versetzt braunrot.

0,1855 g Subst.: 0,4472 g CO_2, 0,0827 g H_2O. — 0,2006 g Subst.: 0,4834 g CO_2, 0,0834 g H_2O. — 0,2253 g Subst.: 107 ccm N (22°, 739,8 mm).

$C_{14}H_{11}NO_4$	Ber. C 65,37	H 4,28	N 5,45
	Gef. „ 65,7, 65,7	„ 4,95, 4,61	„ 5,75.

O-Acetoyl-o-diplosal-amid, O-Acetoyl-salicoyl-salicylsäure-amid,

$CH_3CO.O[2]C_6H_4[1]CO.O[2]C_6H_4[1]CO.NH_2$,

Schmelzp. 158—159°, wird aus o-Diplosal-amid (2 g) und trockenem Pyridin (4 g) erhalten, wenn man die auf — 15° abgekühlte Mischung unter ständigem Umrühren tropfenweise mit Acetoyl-chlorid (0,7 g) versetzt. Nach

Digitized by Google

3-stündigem Stehen filtriert man das Acetoyl-o-diplosal-amid, nachdem man die Reaktionsmasse mit auf 0° abgekühlter verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt hat, ab, wäscht es mit Wasser und krystallisiert es nach dem Trocknen aus Eisessig um. Bequemer gewinnt man die Verbindung durch Versetzen einer Lösung von Acetoyl-o-diplosal-chlorid (10 g) in Chloroform mit einer Lösung der diäquimolekularen Menge Ammoniak (1,06 g) in Chloroform. Der entstandene abfiltrierte Niederschlag gibt, mit Wasser von Salmiak befreit, nahezu reines Acetoyl-o-diplosal-amid (8,5 g), dessen alkoholische Lösung sich auf Zusatz von Ferrichlorid nicht merklich färbt. In Chloroform ist das Acetoyl o-diplosal-amid sehr schwer löslich: 1 g in 170 g Chloroform.

0,2521 g Subst.: 0,59 g CO_2, 0,1053 g H_2O. — 0,2094 g Subst.: 0,4882 g CO_2, 0,0794 g H_2O. — 0,2855 g Subst.: 13 ccm N (22,5°, 745 mm).

$C_{16}H_{13}O_5N$	Ber. C 64,21	H 4,35	N 4,68
	Gef. „ 63,82, 63,57	„ 4,64, 4,21	„ 5,15.

Diacetoyl-disalicoyl-imid, $(CH_3CO.O[2]C_6H_4[1]CO)_2NH$, Schmelzp. 114 bis 116°, entsteht, wenn man Disalicoyl-imid mit Essigsäure-anhydrid, sowie *einem* Tropfen reiner Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt und nach einiger Zeit noch so viel Essigsäure-anhydrid zutropfen läßt, bis alles Imid gelöst ist. Die braungelbe, stark grün fluorescierende Flüssigkeit versetzt man mit etwas Calcium-acetat zur Umwandlung der Schwefelsäure in Calciumsulfat. Der nach 12-stündigem Stehen abgeschiedene dichte Niederschlag wird abgesaugt, mit etwas Essigsäure-anhydrid ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Das Diacetoyl-disalicoyl-imid bildet schwach gelblichweiße Krystalle, deren alkoholische Lösung sich, mit Ferrichlorid versetzt, nicht merklich färbt.

0,2099 g Subst.: 0,4888 g CO_2, 0,0937 g H_2O. — 0,2235 g Subst.: 0,5167 g CO_2, 0,0936 g H_2O. — 0,2157 g Subst.: 8,2 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{18}H_{15}O_6N$	Ber. C 63,34	H 4,4	N 4,11
	Gef. „ 63,5, 63,04	„ 4,96, 4,65	„ 4,33.

Über die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf β-Disalicylid.

Schon früher hatte der eine von uns (A.) im Verein mit Hans Jansen[1]) gezeigt, daß auch das β-Disalicylid, mit einem Überschuß von Ammoniak in Chloroformlösung behandelt, wie das α-Disalicylid, wenn auch langsamer, in die kanariengelbe Ammoniumverbindung des Disalicoyl-imides übergeht. Nachdem die Bedingungen bekannt waren, unter denen das α-Disalicylid mit Ammoniak und mit Anilin halbseitig zu o-Diplosal-amid aufgespalten wird, mußten diese Versuche auf das β-Disalicylid ausgedehnt werden.

[1]) B. 52, 1888 (1919).

Digitized by Google

Versetzt man eine Lösung von β-Disalicylid (1 g) in Chloroform (10 g) mit der äquimolekularen Menge Ammoniak (0,07 g) in Chloroform (5 g), so blieb die Flüssigkeit 3 Tage farblos und roch nach Ammoniak. Alsdann trat allmählich Gelbfärbung ein und es begann sich ein flockiger, gelber Niederschlag auszuscheiden, der nach 10 Tagen abfiltriert wurde und aus der Ammoniumverbindung des Disalicoyl-imides bestand. Das Filtrat hinterließ fast reines β-Disalicylid (0,84 g). Denselben Verlauf nahm ein zweiter Versuch, bei dem im geschlossenen Rohr auf 100° 14 Stunden erwärmt worden war.

Während Anilin bei gewöhnlicher Temperatur das α-Disalicylid in Chloroformlösung im o-Diplosal-anilid umwandelt, wirkten Lösungen äquimolekularer Mengen Anilin und β-Disalicylid in Chloroform miteinander gemischt, in 14 Tagen nicht aufeinander ein. Erhitzt man β-Disalicylid mit Anilin auf 155 bis 165° 3 Stunden, so entstand kein o-Diplosal-anilid, wohl aber Salicoyl-anilid (Schmelzp. 133°).

Wie gegen Methylalkohol, so ist das β-Disalicylid auch gegen Ammoniak und Anilin unter den Bedingungen beständig, unter denen das α-Disalicylid in o-Diplosal-Abkömmlinge übergeht.

Über α-Dikresotide;

von *Richard Anschütz.*

Im Anschluß an die Destillation der Acetoyl-salicylsäure oder des Aspirins unter vermindertem Druck sind ebenso von einigen meiner Schüler die aus den drei Kresolen leicht zugänglichen drei Acetoyl-kresotinsäuren behandelt worden. Auf diesem Weg gelangt man zu drei α-Dikresotiden, die als Analoga des α-Disalicylids dadurch gekennzeichnet sind, daß sie sich mit Methylalkohol, Ammoniak und Anilinen halbseitig zu den entsprechenden Abkömmlingen methylierter o-Diplosale aufspalten lassen. Diese α-Dikresotide sind die Zwischenprodukte, aus denen bei der Destillation der Acetoyl-kresotinsäuren unter gewöhnlichem Druck Dimethyl-xanthone entstehen. Dabei hat sich gezeigt, daß die Stellung des Methyls der drei

Digitized by Google

Acetoyl-kresotinsäuren den Verlauf der Reaktion bei der Destillation unter vermindertem Druck insofern stark beeinflußt, als die Ausbeute von α-Di-kresotid davon abhängt: Acetoyl-p-kresotinsäure gibt mehr α-Di-p-kresotid als die Acetoyl-o-kresotinsäure α-Di-o-kresotid, während Acetoyl-m-kresotinsäure die geringste Ausbeute von α-Di-m-kresotid liefert.

Trotz aller Sorgfalt haben wir bei Destillationen der drei Acetoyl-kresotinsäuren unter vermindertem Druck keine dem β-Disalicylid entsprechende β-Dikresotide neben den α-Dikresotiden auffinden können.

Die Bildungsweisen und Umwandlungsreaktionen der drei α-Dikresotide verlaufen genau wie bei dem α-Disalicylid. In bezug auf die Einzelheiten in der Ausführung der Versuche sei daher auf die bei dem α-Disalicylid und seinen Umwandlungsprodukten gemachten eingehenden Angaben verwiesen.

α-Di-o-kresotid und seine Umwandlungsprodukte[1]);

mitbearbeitet von *Fritz Post*[1]) und *Ernst Corty*.

α-*Di-o-kresotid*, $CH_3[3]C_6H_3\begin{cases}[1]CO.O[2]\\[2]O.CO[1]\end{cases}C_6H_3[3]CH_3$, hatte bereits **Martin Schöpff**[2]) in Händen, der, um ein Dimethyl-xanthon herzustellen, das Produkt der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf o-Kresotinsäure unter *gewöhnlichem Druck* destillierte. Dabei beobachtete er das Auftreten kleiner Mengen eines im Alkohol sehr schwer löslichen, bei 224—225° schmelzenden Sublimates, das bei verschiedenen Destillationen überhaupt nicht gefaßt werden konnte und dem nach der Analyse im Verein mit der Bestimmung des Molekulargewichtes die Formel $[C_8H_6O_2]_2$ zuzuschreiben war. Viele Reaktionen hat **Schöpff** mit seinem „*o-Kresotinsäureanhydrid*" nicht ausgeführt, sondern nur gezeigt, daß es mit Kalilauge gekocht in o-Kresotinsäure übergeht.

---

[1]) Vgl. Inaug.-Diss. von **Fritz Post**: „Über die Zersetzung der Acetyl-o-kresotinsäure beim Erhitzen unter vermindertem Druck und das Di-o-kresotinsäure-anhydrid." Bonn 1918. Diese Arbeit ist zu einer Zeit ausgeführt, in der ich das α-Disalicylid noch für Di- oder Anhydro-salicylsäureanhydrid hielt. Infolgedessen ist in der **Post**schen Inaug.-Diss. das α-Di-o-kresotid als Di-o-kresotinsäure-anhydrid beschrieben. Verschiedene, durch diese Auffassung verursachte Irrtümer waren daher experimentell richtig zu stellen, sowie die später aufgefundene, halbseitige Aufspaltung von α-Disalicylid mit Ammoniak auf α-Di-o-kresotid zu übertragen, Aufgaben, denen sich u. a. **Ernst Corty** unterzog.

[2]) B. 25, 3642 (1892).

Digitized by Google

Destilliert man dagegen die Acetoyl-o-kresotinsäure unter vermindertem Druck, so entstehen *stets* beträchtliche Mengen — aus 38 g z. B. 15 g *α*-Di-o-kresotid. Bei der fraktionierten Krystallisation des so gewonnenen Roh-Di-o-kresotids aus Chloroform sind *stets* kleine Mengen des von mir durch Behandlung der o-Kresotinsäure mit Phosphoroxychlorid erhaltenen, damals „*α-Homosalicylid* oder *β-Kresotid*“[1]) genannten, besser als *Tetra-o-kresotid* zu bezeichnenden Polymeren beobachtet worden. Ob das Tetra-o-kresotid bei der Zersetzung der Acetoyl-o-kresotinsäure durch Hitze das primäre Produkt ist, lassen wir dahingestellt sein. Allein wir überzeugten uns durch besondere Versuche, einmal, daß das *α*-Di-o-kresotid unter 18 mm Druck nahezu quantitativ unverändert übergeht, dann, daß das Tetra-o-kresotid sich beim Erhitzen unter 18 mm Druck fast völlig in *α*-Di-o-kresotid umwandelt. Drittens haben wir das *α*-Di-o-kresotid aus dem bei 48—49° schmelzenden o-Kresotinsäurephenylester[2]) gewonnen, der zwar bei 12 mm Druck unzersetzt destilliert, aber unter 100 mm Druck erhitzt, Phenol abspaltet einen Rückstand liefernd, aus dem durch Destillation unter 12 mm Druck *α*-Di-o-kresotid erhalten worden ist.

Destilliert man das *α*-Di-o-kresotid unter gewöhnlichem Druck, so liefert es das von Schöpff beschriebene, bei 171 bis 172° schmelzende *Dimethyl-xanthon*[3]), mit Methylalkohol erhitzt, geht es in den Methylester des o,o′-Dimethyl-o-diplosals über, Ammoniak, Anilin und p-Toluidin wandeln es in das Amid, Anilid und p-Toluidid dieses Diplosals um.

o-Kresotoyl-o-kresotinsäure-methyl-ester, *o,o′-Dimethyl-o-diplosal*, $CH_3[3]C_6H_3\begin{cases}[1]CO.O\\[2]OH\end{cases}[2]C_6H_3\begin{cases}[1]COOCH_3\\[2]OH_3\end{cases}$, Schmelzp. 56°, durch Erhitzen von *α*-Di-o-kresotid mit Methylalkohol auf 100° bereitet, krystallisiert aus Methylalkohol in büschelförmig angeordneten, nadelförmigen Krystallen. Ursprünglich wurde diese Verbindung für den *Di-o-kresotinsäure-dimethyl-ester*, $C_{18}H_{18}O_5$, gehalten, der nahezu dieselbe prozentische Zusammensetzung zeigt. Die beiden von Post ausgeführten Analysen

[1]) A. 273, 90 (1893).

[2]) Dargestellt nach der Vorschrift von v. Nencki und Heyden Nachf. D. R. P. 46756, Friedländer II, 137.

[3]) Vgl. auch R. Fosse, C. 1903, I, 1267.

Digitized by Google

I und II stimmten besser auf die Formel $C_{18}H_{18}O_5$, die später von Corty herrührende Analyse III stimmt gut auf die Formel $C_{17}H_{16}O_5$:

0,2251 g Subst.: 0,5661 g CO_2, 0,1187 g H_2O. — 0,1647 g Subst.: 0,4143 g CO_2, 0,0864 g H_2O. — 0,1015 g Subst.: 0,2535 g CO_2, 0,052 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O_5$	Ber. C 68,79		H 5,73
$C_{17}H_{16}O_5$	„ „ 68,0		„ 5,38
	Gef. „ 68,59, 68,6 68,1		„ 5,9 5,87, 5,7.

Das *Amid* bildet sich aus α-Di-o-kresotid mit der äquimolekularen Menge Ammoniak in Chloroformlösung, es krystallisiert aus Chloroform oder Benzol in seidenglänzenden Nadeln (Corty).

0,1145 g Subst.: 0,2837 g CO_2, 0,0565 g H_2O. — 0,104 g Subst.: 4,1 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{16}H_{15}O_4N$	Ber. C 67,37	H 5,26	N 4,91
	Gef. „ 67,57	„ 5,52	„ 4,51.

Di-o-kresotoyl-imid, $\left[\begin{matrix}CH_3[3]\\HO[2]\end{matrix}\right\}C_6H_3[1]CO\Big]_2NH$, Schmelzp. 170°, entsteht durch Einwirkung eines Überschusses von Ammoniak auf eine Lösung von α-Di-o-kresotid (Post) oder von O-o-Kresotoyl-o-kresotinsäure-amid (Corty) in Form seiner kanariengelben Ammonium-Verbindung. Ferner bildet sich das Imid aus dem isomeren Amid durch intramolekulare Atomverschiebung beim Erhitzen, sowie durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas[1]) auf o-Kresotinsäure-amid[2]) bei 170°. Aus der wäßrigen Lösung der Ammoniumverbindung wird das Imid durch Salzsäure als gelatinöser Niederschlag gefällt, der sich leicht in Alkohol und Eisessig, aber schwer im Benzol löst, seine alkoholische Lösung färbt sich mit Ferrichlorid braunrot.

0,2974 g Subst.: 0,7319 g CO_2, 0,1413 g H_2O. — 0,163 g Subst.: 7,1 ccm N (16°, 752 mm) (Post).

$C_{16}H_{15}O_4N$	Ber. C 67,37	H 5,26	N 4,91
	Gef. „ 67,12	„ 5,43	„ 5,08.

Di-o-kresotoyl-imid-ammonium, $C_{16}H_{14}O_4N.NH_4$, kanariengelber Niederschlag, der sich leicht dissoziiert.

0,2213 g Subst.: 0,5152 g CO_2, 0,1193 g H_2O. — 0,2075 g Subst.: 16,6 ccm N (17°, 755 mm) (Post).

$C_{16}H_{13}O_4N_2$	Ber. C 63,58	H 5,96	N 9,27
	Gef. „ 63,49	„ 6,03	„ 9,36.

[1]) Vgl. Darstellung von *Disalicoyl-imid* nach Schulerud, J. pr. 22, 289 (1881).

[2]) Aus *o-Kresotinsäure-methyl-ester*, Siedep.$_{15}$ 112° durch Schütteln mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak, vgl. B. 52, 1886 (1919).

Digitized by Google

Silbersalz, gelber Niederschlag. (Ber. Ag 27,53. Gef. 27,35.)

Quecksilbersalz, blaßgelber Niederschlag, der $3H_2O$ auf 103—104° erhitzt abgab. (Ber. $3H_2O$ 6,56; Hg 24,39. Gef. H_2O 6,33, 6,4; Hg 24,04.)

Kupfersalz, schwachgrüner Niederschlag, der lufttrocken auf 102—104° erhitzt, 1 Mol. Wasser abgab. (Ber. H_2O 2,8; Cu 9,79. Gef. H_2O 3,55, 3,59; Cu 9,98.)

Calciumsalz, kanariengelber Niederschlag, der lufttrocken auf 102 bis 104° erhitzt $4H_2O$ abgab. (Ber. $4H_2O$ 10,6; Ca 5,88. Gef. H_2O 11,66, 11,61; Ca 5,18.)

Strontiumsalz, kanariengelber Niederschlag, der lufttrocken auf 102 bis 104° erhitzt $2H_2O$ abgab. (Ber. $2H_2O$ 5,21; Sr 12,67. Gef. H_2O 5,30 5,01; Sr 13,10.)

Bariumsalz, kanariengelber Niederschlag, der lufttrocken auf 102 bis 104° erhitzt, $2H_2O$ abgab. (Ber. $2H_2O$ 4,9; Ba 18,53. Gef. H_2O 5,36, 5,01; Ba 19,01.)

o-Kresotoyl-o-kresotinsäure-anilid,

$$CH_3[3]C_6H_3\begin{cases}[1]CO.O\,[2]C_6H_3\begin{cases}[1]CO.NH.C_6H_5\\[3]CH_3\end{cases}\\[2]OH\end{cases},$$

Schmelzp. 178°, entsteht aus α-Di-o-kresotid mit Anilin sowohl in Chloroformlösung als beim Erhitzen, es krystallisiert aus Chloroform in langen weißen Nadeln.

0,2014 g Subst.: 0,5398 g CO_2, 0,0952 g H_2O. — 0,1928 g Subst.: 0,5166 g CO_2, 0,0915 g H_2O. — 0,191 g Subst.: 6 ccm N (15°, 750 mm) (Post).

$C_{22}H_{19}O_4N$	Ber. C 73,13	H 5,26	N 3,89
	Gef. „ 73,03, 73,07,	„ 5,29, 5,31	„ 3,66.

Entsprechendes *p-Toluidid*, Schmelzp. 184°, krystallisiert aus seiner Chloroformlösung in verfilzten weißen Nadeln.

0,111 g Subst.: 0,299 g CO_2, 0,059 g H_2O. — 0,147 g Subst.: 0,396 g CO_2, 0,0769 g H_2O. — 0,1643 g Subst.: 4,8 ccm N (14°, 760 mm) (Post).

$C_{23}H_{21}O_4N$	Ber. C 73,6	H 5,6	N 3,73
	Gef. „ 73,46, 73,47	„ 5,95, 5,85	„ 3,47.

Über α-Di-m-kresotid und seine Umwandlungsprodukte;

mitbearbeitet von *Karl Riemer*[1]) und *Ernst Corty*.[2])

α-Di-m-kresotid, $CH_3[4]C_6H_3\begin{cases}[1]CO.O\,[2]\\[2]O.CO\,[1]\end{cases}C_6H_3[4]CH_3$,

Schmelzp. 208—209°, entsteht mit geringer Ausbeute sowohl

[1]) Inaug.-Diss. „Über die Zersetzung der Acetyl-m-kresotinsäure und das Di-m-kresotid.“ Bonn 1919.

[2]) Auszug aus der Inaug.-Diss. „Über die Umlagerung O-acylierter Salicysäure-amide und ihrer Homologen in Acyl-salicyl-imide und deren Homologe.“ Bonn 1922.

Digitized by Google

beim Destillieren von Acetoyl-m-kresotinsäure unter 12 mm, als von m-Kresotinsäure-phenyl-ester unter 100mm Druck (Riemer), viel ergiebiger aus m-Kresotoyl-m-kresotinsäure-chlorid in Benzollösung mit Diäthyl-anilin (Corty), es ist identisch mit dem nach Alfred Einhorn und Carl Mettler[1]) aus m-Kresotinsäure in Pyridinlösung mit Phosgen dargestellten m-Dikresotid.

0,2016 g Subst.: 0,5314 g CO_2, 0,0919 g H_2O. — 0,129 g Subst.: 0,3372 g CO_2, 0,0547 g H_2O (Riemer).

$C_{16}H_{12}O_4$	Ber. C 71,64	H 4,49
	Gef. „ 71,72, 71,36	„ 4,90, 4,74.

Ein Teil α-Di-m-kresotid bedarf bei 20° 47 Teile Chloroform zur Lösung.

Destilliert man das α-Di-m-kresotid unter gewöhnlichem Druck, so liefert es ein bei 166° schmelzendes Dimethyl-xanthon, das zum Teil auch schon bei der Destillation unter 12 mm Druck auftritt und das Oscar Weber[2]) durch Destillation unter gewöhnlichem Druck sowohl des Produktes der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf m-Kresotinsäure als des m-Kresotinsäure-phenylesters[3]) dargestellt hatte. Mit Methylalkohol erhitzt, geht das α-Di-m-kresotid in den m-Kresotoyl-kresotinsäure-methylester, mit Ammoniak, Anilin und p-Toluidin behandelt, in das Amid, Anilid und p-Toluidid der m-Kresotoyl-m-kresotinsäure über.

m-Kresotinsäure-methylester, Schmelzp. 28°, Siedep.$_{18}$ 130°.
m-Kresotinsäure-phenylester, Schmelzp. 47°, Siedep.$_{12}$ 182°.
Acetoyl-m-kresotinsäure-phenylester, Schmelzp. 71—72°, siedet auch unter 100 mm Druck unzersetzt.

0,2957 g Subst.: 0,7718 g CO_2, 0,1427 g H_2O. — 0,2012 g Subst.: 0,5259 g CO_2, 0,0931 g H_2O (Riemer).

$C_{16}H_{14}O_4$	Ber. C 71,10	H 5,18
	Gef. „ 71,21, 71,32	„ 5,40, 5,39.

---

[1]) B. 35, 3645 (1902). [2]) B. 25, 1745 (1892).

[3]) B. 38, 2115 (1905) haben Fritz Ullmann und Marguerite Zlokasoff bereits die Ansicht begründet, „das von Weber als 3-Methyl-xanthon beschriebene Produkt dürfte seiner Bildungsweise“ („vgl. E. Strohbach, B. 34, 4139 [1901]“) „und seinem Schmelzpunkt nach zu urteilen, wohl 3,5-Dimethyl-xanthon“ — sollte 3,6-Dimethyl-xanthon heißen — „sein, das bei 166° schmilzt. In der Dissertation“ („Thèse Genève 1892“) „von Weber ist nämlich für das Methyl-xanthon 167° angegeben, während in der Abhandlung 176° steht“.

Digitized by Google

m-Kresotinsäure-amid, Schmelzp. 182,5°, durch Schütteln des Methylesters mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak bereitet, bildet aus Alkohol umkrystallisiert weiße Krystallnadeln.

0,1073 g Subst.: 0,299 g CO_2, 0,0634 g H_2O. — 0,1985 g Subst.: 0,462 g CO_2, 0,1103 g H_2O. — 0,1245 g Subst.: 9,8 ccm N (20°, 754 mm) (Riemer).

$C_8H_9O_2N$	Ber. C 63,57	H 5,96	N 9,27
	Gef. „ 63,31, 63,47	„ 6,31, 6,21	„ 9,10.

m-Kresotoyl-m-kresotinsäure, m,m'-Dimethyl-o-diplosal,

$$\begin{matrix}CH_3\,[4] \\ HO\,[2]\end{matrix}\Big\}C_6H_3\,[1]\,CO\,.\,O\,[2]\,C_6H_3\Big\{\begin{matrix}[1]\,COOH \\ [4]\,CH_3\end{matrix},$$

Schmelzp. 162°, aus m-Kresotinsäure in Dimethyl-anilin und Benzol mit Phosphortrichlorid in Benzol bereitet[1]), wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig gereinigt.

0,2501 g Subst.: 0,6153 g CO_2, 0,1101 g H_2O. — 0,2005 g Subst.: 0,493 g CO_2, 0,0899 g H_2O (Riemer).

$C_{16}H_{14}O_5$	Ber. C 67,1	H 4,9
	Gef. „ 67,14, 67,09	„ 4,93, 5,02.

m-Kresotoyl-m-kresotinsäure-chlorid, Schmelzp. 122°, wird aus der Säure in Chloroform mit Thionylchlorid dargestellt[2]), es krystallisiert aus Benzol in kleinen, weißen Krystallen (Corty).

0,1957 g Subst.: 0,45 g CO_2, 0,0785 g H_2O. — 0,2505 g Subst.: 0,1225 g AgCl.

$C_{16}H_{13}O_4Cl$	Ber. C 63,1	H 4,3	Cl 11,7
	Gef. „ 62,7	„ 4,48	„ 12,1.

m-Kresotoyl-m-kresotinsäure-methylester, Schmelzp. 115°, aus der Säure mit Methylalkohol und Salzsäuregas, ferner durch Erhitzen mit Methylalkohol auf 100°, sowohl aus α-Di-m-kresotid aus Acetoyl-m-kresotinsäure, als aus α-Di-m-kresotid nach Einhorn und Mettler dargestellt, krystallisiert aus Methylalkohol in langen weißen Nadeln (Riemer).

0,3675 g Subst.: 0,9005 g CO_2, 0,1777 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_5$	Ber. C 66,72	H 5,25
	Gef. „ 66,85	„ 5,41.

m-Kresotoyl-m-kresotinsäure-amid, wird aus α-Di-m-kresotid und aus m-Kresotoyl-kresotinsäure-chlorid mit den berechneten Mengen Ammoniak erhalten, es krystallisiert aus Benzol in weißen, seidenglänzenden Nadeln, geht beim Erhitzen für sich in Di-m-kresotoyl-imid, durch Einwirkung von Ammoniak in die gelbe Ammonium-Verbindung des Di-m-kresotoyl-imids über (Corty).

0,1005 g Subst.: 0,2465 g CO_2, 0,0447 g H_2O. — 0,12 g Subst.: 5,4 ccm N (20°, 704 mm).

---

[1]) Nach der Vorschrift des D. R. P. Nr. 211403 zur Darstellung der Salicylo-salicylsäure: Friedländer, Fortsch. d. Teerfarbenfabr. **9**, 926 (1908—1909).

[2]) Nach der Vorschrift von G. Schroeter zur Darstellung des Salicoyl-salicylsäure-chlorids, B. **52**, 2224 (1919).

Digitized by Google

$C_{16}H_{14}O_4N$	Ber. C 67,37	H 5,26	N 4,81
	Gef. „ 66,90	„ 4,98	„ 5,10.

Di-m-kresotoyl-imid, $\left[\begin{matrix}CH_3\,[4] \\ HO\,[2]\end{matrix}\right\}C_6H_3\,[1]\,CO\Big]_2NH$, Schmelzp. 211—212°, entsteht aus m-Kresotinsäure-amid mit Chlorwasserstoff bei 160—170°, und aus m-Kresotoyl-m-kresotinsäure-amid, wie vorher bereits erwähnt; es ist sehr schwer löslich in Benzol.

0,1392 g Subst.: 0,3423 g CO_2, 0,0697 g H_2O. — 0,1808 g Subst.: 8,01 ccm N (20,5°, 750 mm (Riemer).

Ammoniumsalz, $C_{16}H_{14}O_4N.NH_4$, kanariengelber Niederschlag, der sich leicht in Ammoniak und Di-m-kresotoyl-imid dissoziiert; aus seiner Lösung in Methylalkohol sind die im nachfolgenden beschriebenen Metallverbindungen gefällt (Riemer).

0,2278 g Subst.: 0,5331 g CO_2, 0,1282 g H_2O. — 0,2347 g Subst.: 0,5487 g CO_2, 0,1325 g H_2O. — 0,1438 g Subst.: 11,5 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_2$	Ber. C 63,58	H 5,96	N 9,27
	Gef. „ 63,86, 63,80	„ 6,29, 6,20	„ 9,20.

Silbersalz ist ein schwach gelbgefärbter Niederschlag. (Ber. Ag 27,53. Gef. 27,77).

Quecksilbersalz, rein weißer Niederschlag; enthält $3H_2O$. (Ber. $3H_2O$ 6,56; Hg 24,39. Gef. H_2O 6,48; Hg 24,65).

Kupfersalz, schwach grünlich gefärbter Niederschlag; enthält $1H_2O$. (Ber. H_2O 2,8; Cu 9,79. Gef. H_2O 3,18; Cu 9,57).

Calciumsalz, schwefelgelber Niederschlag; enthält $4H_2O$. Ber. $4H_2O$ 10,6; Ca 5,89. Gef. H_2O 10,51; Ca 6,07).

Strontiumsalz, kanariengelber Niederschlag; enthält $2H_2O$. (Ber. $2H_2O$ 5,21; Sr 12,67. Gef. H_2O 5,28; Sr 12,32).

Bariumsalz, schwefelgelber Niederschlag; enthält $2H_2O$. (Ber. $2H_2O$ 4,9; Ba 18,53. Gef. H_2O 5,02; Ba 16,18).

m-Kresotoyl-m-kresotinsäure anilid,

$$CH_3\,[4]\,C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.O\,[2]\,C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.NH.C_6H_5 \\ [4]\,CH_3\end{matrix}\right. \\ [2]\,OH\end{matrix}\right.,$$

Schmelzp. 189°, krystallisiert aus Alkohol in farblosen, verfilzten Nadeln, wird aus dem α-Di-m-kresotid mit Anilin erhalten (Riemer).

0,2565 g Subst.: 0,6861 g CO_2, 0,1233 g H_2O. — 0,2231 g Subst. 0,5969 g CO_2, 0,1088 g H_2O. — 0,5656 g Subst.: 18,1 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{22}H_{19}O_4N$	Ber. C 73,13	H 5,26	N 3,88
	Gef. „ 72,98, 73,0	„ 5,38, 5,46	„ 3,72.

p-Toluidid, Schmelzp. 202° ist dem Anilid sehr ähnlich und wird wie dieses gewonnen.

0,2315 g Subst.: 0,6226 g CO_2, 0,1246 g H_2O. — 0,305 g Subst.: 0,8212 g CO_2, 0,1628 g H_2O. — 0,3004 g Subst.: 9,2 ccm N (19,5°, 753 mm).

$C_{23}H_{21}O_4N$	Ber. C 73,6	H 5,6	N 3,73
	Gef. „ 73,38, 73,45	„ 6,02, 5,87	„ 3,56.

Digitized by Google

Über α-Di-p-kresotid und seine Umwandlungsprodukte;
mitbearbeitet von *Rudolf Inderhees*[1]) und *Agnes Lüssem.*[2])

α-Di-p-kresotid, $CH_3[5]C_6H_3\begin{cases}[1]CO.O[2]\\[2]O.CO[1]\end{cases}C_6H_3[5]CH_3$, Schmelzpunkt 197—199°, bildet sich in ansehnlicher Menge aus Acetoyl-p-kresotinsäure bei der Destillation unter 12 mm Druck; 20 g Säure gaben etwas mehr als 6 g reines, aus Chloroform umkrystallisiertes α-Di-p-kresotid. Unterbricht man die Destillation, nachdem Essigsäure, Essigsäure-anhydrid und p-Kresotinsäure übergegangen sind und behandelt den Rückstand mit kochendem Chloroform, so bleibt etwas darin sehr schwerlösliches Tetra-p-kresotid zurück. Das aus p-Kresotinsäure mit Phosphoroxychlorid dargestellte Tetra-p-kresotid[3]) geht unter 12 mm Druck destilliert, fast quantitativ in α-Di-p-kresotid über. Unter 80—100 mm Druck destilliert, gibt der p-Kresotinsäure-phenylester ebenfalls α-Di-p-kresotid, das in guter Ausbeute aus p-Kresotoyl-p-kresotinsäure-chlorid und Diäthylanilin gewonnen werden kann.

0,1646 g Subst.: 0,4331 g CO_2, 0,0669 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_4$	Ber. C 71,6	H 4,51
	Gef. „ 71,76	„ 4,45.

0,1001 g α-Di-p-kresotid gaben in 21,3902 g Chloroform gelöst 0,065° Siedepunktserhöhung.

$C_{16}H_{12}O_4$	Ber. Mol.-Gew. 268	Gef. 263,5.

Für sich unter gewöhnlichem Druck erhitzt, wandelt sich das α-Di-p-kresotid in das bei 142—143° schmelzende Dimethylxanthon um, das durch Destillation des Einwirkungsproduktes von Essigsäure-anhydrid auf p-Kresotinsäure unter gewöhnlichem Druck von A. Bistrzycki und St. v. Kostanecki[4])

---

[1]) Herr cand. chem. Rudolf Inderhees hatte auf meine Veranlassung bereits aus der Acetoyl-p-kresotinsäure das α-Di-p-kresotid und daraus durch halbseitige Aufspaltung mit Methylalkohol den p-Kresotoyl-p-kresotinsäure-methylester bereitet, als er die Arbeit aufgeben mußte. Im Kriege verwundet, erlag Inderhees einer tückischen Schwindsucht, die er sich im Felde zugezogen hatte. Anschütz.

[2]) Inaug.-Diss. „Über die Destillation der Acetyl-α-kresotinsäure unter vermindertem Druck und das α-Di-p-kresotid". Bonn 1921.

[3]) A. 273, 91 (1893).

[4]) B. 18, 1988 (1885). Vgl. G. Gurgenjanz und St. v. Kostanecki, B. 28, 2311 (1895).

Digitized by Google

zuerst erhalten und als „*Ditolylcarbolacton*“ bezeichnet worden war. Mit Methyl- und Äthylalkohol erhitzt, geht das α-Di-p-kresotid in den Methyl- und den Äthylester, mit Ammoniak, Anilin und p-Toluidin in das Amid, Anilid und p-Toluidid der p-Kresotoyl-p-kresotinsäure über, aus deren Chlorid diese Derivate ebenfalls erhalten werden konnten.

p-Kresotinsäure-methyl-ester[1]), Siedep.$_{15}$ 120°.

p-Kresotinsäure-phenyl-ester[2]), Schmelzp. 92—93°, Siedep.$_{12}$ 174—175°.

p-Kresotinsäure-amid, Schmelzp. 178°, krystallisiert aus Äthylalkohol in weißen Prismen und wird wie das o- und m-Amid bereitet.

p-Kresotoyl-p-kresotinsäure[3]), *p,p'-Dimethyl-o-diplosal*,

$$\begin{matrix}CH_3[5]\\HO[2]\end{matrix}\Big\}C_6H_3[1]CO.O[2]C_6H_3\Big\{\begin{matrix}[1]CO_2H\\[5]CH_3\end{matrix},$$

Schmelzp. 128—129°, wird wie die m-Verbindung bereitet, durch Kochen mit Wasser von der darin leichter löslichen p-Kresotinsäure befreit und aus Benzol umkrystallisiert. Bemerkenswert ist die nickelsalzgrüne Farbe, die die Mutterlauge beim Eindampfen annahm.

0,1126 g Subst.: 0,2786 g CO_2, 0,0466 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_5$	Ber. C 67,1	H 4,9
	Gef. „ 67,4	„ 4,6.

p-Kresotoyl-p-kresotinsäure-chlorid, Schmelzp. 93—95°, bildet aus Benzol umkrystallisiert, eine gelblichweiße, krystallinische Masse.

0,1709 g Subst.: 0,3885 g CO_2, 0,0625 g H_2O. — 0,2865 g Subst.: 0,1965 g AgCl.

$C_{16}H_{13}O_4Cl$	Ber. C 68,1	H 4,28	Cl 11,7
	Gef. „ 62,0	„ 4,09	„ 18,0.

p-Kresotoyl-p-kresotinsäure-methyl-ester, Schmelzp. 104—105°, entsteht aus α-Di-p-kresotid mit Methylalkohol und ist sowohl aus der Säure durch Behandlung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff, als aus ihrem Chlorid mit Methylalkohol bereitet worden; bildet kleine glänzende Krystalle.

0,145 g Subst.: 0,3596 g CO_2, 0,0739 g H_2O (Inderhees). — 0,0962 g Subst.: 0,2386 g CO_2, 0,0497 g H_2O (Lüssem).

$C_{17}H_{16}O_5$	Ber. C 68,0	H 5,38
	Gef. „ 67,64, 67,7	„ 5,7, 5,7.

Äthylester, Schmelzp. 97—98°, durch 8tägiges Erhitzen von α-Di-p-kresotid mit Äthylalkohol auf 100° erhalten, krystallisiert in feinen Nädelchen.

---

[1]) J. pr. [2] **14**, 445 (1876). Ihle.

[2]) B. **25**, 1743 (1892). Oscar Weber.

[3]) D. R. P. Nr. 211403 von Boehringer, Waldhof, Mannheim vgl. P. Friedländer, **9**, 926 (1908—1910); C. 1908, II 2, 1460.

Digitized by Google

0,1189 g Subst.: 0,2987 g CO_2, 0,0574 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_5$	Ber. C 68,79	H 5,73.
	Gef. „ 68,51	„ 5,4.

Acetoyl-p-kresotoyl-p-kresotinsäure,

$$CH_3CO.O[2]\{CH_3[5]\}C_6H_3[1]CO \cdot O[2]C_6H_3\{[1]COOH\ [5]CH_3,$$

Schmelzp. 133—134°, aus der Säure mit Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von etwas Schwefelsäure erhalten und aus Eisessig umkrystallisiert.

0,1382 g Subst.: 0,332 g CO_2, 0,0596 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_6$	Ber. C 65,05	H 4,8
	Gef. „ 65,55	„ 4,82.

p-Kresotoyl-p-kresotinsäure-amid, wird aus α-Di-p-kresotid und aus dem entsprechenden Chlorid mit Ammoniak erhalten; es krystallisiert aus Eisessig in weißen Nadeln. Beim Erhitzen für sich geht das Amid in das isomere Di-p-kresotoylimid über, mit Ammoniak in die Ammoniumverbindung dieses Imides.

0,144 g Subst.: 0,3517 g CO_2, 0,0668 g H_2O. — 0,2635 g Subst.: 11,5 ccm N (22°, 772 mm).

$C_{16}H_{15}O_4N$	Ber. C 67,37	H 5,26	N 4,9
	Gef. „ 66,80	„ 5,10	„ 4,8.

Di-p-kresotoyl-imid, $\left[CH_3[5]\ HO[2]\right\}C_6H_3[1]CO\Big]_2NH$, Schmelzp. 173—174°, aus p-Kresotoyl-amid mit Chlorwasserstoff, aus p-Kresotoyl-p-kresotinsäureamid durch Hitze, oder in der Form seiner Ammoniumverbindung durch Ammoniak erhalten, krystallisiert aus Alkohol in weißen, asbestähnlichen Nädelchen, seine alkoholische Lösung färbt sich mit Ferrichlorid braunrot.

0,1255 g Subst.: 0,3102 g CO_2, 0,056 g H_2O. — 0,1424 g Subst.: 6,5 ccm N (20°, 765,5 mm).

$C_{16}H_{15}O_4N$	Ber. C 67,37	H 5,26	N 4,91
	Gef. „ 67,41	„ 5,00	„ 5,00.

Ammoniumsalz, kanariengelber Niederschlag, der leicht Ammoniak abspaltet.

0,1511 g Subst.: 0,3506 g CO_2, 0,0774 g H_2O.

$C_{16}H_{18}O_4N_2$	Ber. C 63,58	H 5,9
	Gef. „ 63,28	„ 5,73.

Silbersalz, schwach gelb gefärbter Niederschlag.

Ber. Ag 27,53 Gef. Ag 27,84.

Quecksilbersalz, fast weißer Niederschlag; enthält $3H_2O$.

Ber. $3H_2O$ 6,56 Hg 24,39 Gef. H_2O 7,53 Hg 24,41.

Kupfersalz, graugrüner Niederschlag; enthält $3H_2O$.

Ber. $3H_2O$ 7,9 Cu 9,27 Gef. H_2O 8,44 Cu 9,02.

Digitized by Google

Calciumsalz, gelber Niederschlag: enthält $2H_2O$.

Ber. $2H_2O$ 5,6 Ca 6,22 Gef. H_2O 6,5 Ca 6,45.

Strontiumsalz, gelber Niederschlag; enthält $3H_2O$.

Ber. $3H_2O$ 8,5 Sr 12,34 Gef. H_2O 7,42 Sr 12,59.

Bariumsalz, fein krystallinischer, gelber Niederschlag; enthält $2H_2O$.

Ber. $2H_2O$ 4,9 Ba 18,5 Gef. H_2O 5,11 Ba 19,3.

Diacetoyl-di-p-kresotoyl-imid, $\left[\begin{matrix}CH_3[5]\\CH_3CO.O[2]\end{matrix}\right]C_6H_3[1]CO\Big]_2NH$, Schmelzpunkt 140—141°, aus dem Imid mit Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen Schwefelsäure, bildet gelbe, nadelförmige Krystalle aus Eisessig und gibt keine Färbung mit Ferrichlorid.

0,1401 g Subst.: 0,332 g CO_2, 0,0618 g H_2O.

$C_{20}H_{19}O_6N$	Ber. C 65,0	H 5,1	
	Gef. „ 64,7	„ 4,82.	

p-Kresotoyl-p-kresotinsäure-anilid,

$$CH_3[5]C_6H_3\begin{cases}[1]CO.O[2]C_6H_3\begin{cases}[1]CO.NH.C_6H_5\\[5]CH_3\end{cases}\\[2]OH\end{cases},$$

Schmelzp. 159—160° aus dem Chlorid und aus α-Di-p-kresotid mit Anilin erhalten, krystallisiert aus Alkohol in weißen, filzigen Nädelchen.

0,1501 g Subst.: 0,4037 g CO_2, 0,0705 g H_2O. — 0,1386 g Subst.: 0,3698 g CO_2, 0,0635 g H_2O. — 0,1314 g Subst.: 4,2 ccm N (21°, 765 mm).

$C_{21}H_{19}O_4N$	Ber. C 73,0	H 5,44	N 3,88
	Gef. „ 73,35, 72,77	„ 5,25, 5,13	„ 3,66.

p-Toluidid, Schmelzp. 176—177°, wird, wie das Anilid, dem es sehr ähnlich ist, gewonnen.

0,1273 g Subst.: 0,3417 g CO_2, 0,069 g H_2O. — 0,1632 g Subst.: 5,0 ccm N (20°, 759 mm).

$C_{22}H_{21}O_4N$	Ber. C 73,6	H 5,6	N 3,73
	Gef. „ 73,2	„ 5,53	„ 3,48.

Digitized by Google

Zur Chemie der Terpengruppe.

I. Bildung und Umwandlungen des Verbenons und Verbenols aus Terpentinöl;

von *Heinrich Wienhaus* und *Paul Schumm.*

[Aus dem Allg. Chem. Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingelaufen am 24. Mai 1924.)

Über Art und Verlauf der Einwirkung von Luft auf Terpentinöl wurden bekanntlich die eingehendsten Versuche von Ch. F. Schönbein (um 1850) und von C. Engler (um 1900) angestellt. Die Reaktion wurde unter verschiedenen Bedingungen messend verfolgt; die Bildung eines labilen superoxydartigen Stoffes ließ sich an seinen Wirkungen erkennen, und im Anschluß an diese Versuche stellte Engler[1]) die Theorie der Moloxyde auf. Aber die chemischen Umwandlungsprodukte des Pinens und Limonens bei solcher Autoxydation aufzuklären, blieb A. Blumann und O. Zeitschel[2]) vorbehalten. Allerdings hatten schon lange vor ihnen Ch. T. Kingzett, G. Papasogli und V. Schiff sich mit dem sauerstoffhaltigen Produkt des Terpentinöls befaßt, und Schiff hätte 1896 auch wohl seine vorläufige Meinung, daß sich Camphersäurealdehyd gebildet habe, berichtigt, wenn ihm nicht durch einen unglücklichen Zufall vor Abschluß der Untersuchung das mühsam bereitete Material verloren gegangen wäre.[3])

Blumann und Zeitschel stellten fest, daß die von ihnen mit Natriumsulfit abgeschiedene Verbindung ein ungesättigtes Keton war, dem die Formel eines Pinenons (I) zukommen mußte. Dieses Keton erwies sich als identisch mit dem früher von M. Kerschbaum[4]) aus spanischem Verbena-Öl isolierten Verbenon. Obwohl sich die Vermutung aufdrängt, daß der geringe Gehalt an dem neuen Keton in diesem Öl[5]) ebenfalls auf Aut-

[1]) C. Engler und F. Weissberg, „Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation", Braunschweig 1904, „Über Aktivierung des Sauerstoffs", B. **33**, 1097 (1900).

[2]) B. **46**, 1178 (1913); **47**, 2623 (1914); **54**, 887 (1921).

[3]) B. **16**, 2010 (1883). — Ch. Z. **20**, 361 (1896).

[4]) B. **33**, 889 (1900).

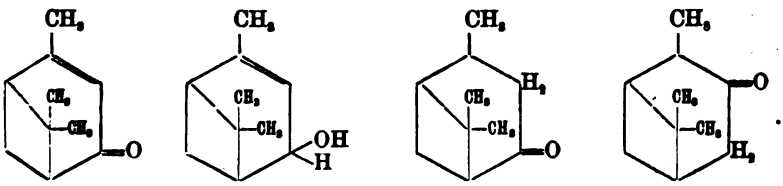
[5]) Verbenon wurde von seinem Entdecker im französischen Verbena-Öl überhaupt nicht und in der spanischen Handelsware nur zu 1 Proc. angetroffen. Schimmel & Co. (deren Berichte v. Okt. 1913, S. 104) fanden in einem authentischen Material aus Spanien kaum 0,5 Proc. Keton, das Verbenon zu sein schien.

Digitized by Google

oxydation von Pinen zurückzuführen ist, so soll doch der einmal zuerteilte Name Verbenon weiterhin beibehalten werden. Die Zwischenstufe zwischen Pinen und Verbenon ist offenbar der Alkohol Verbenol (II), der auch reichlich im autoxydierten Terpentinöl vorkommt und uns in der Hauptsache identisch zu sein scheint mit dem „Pinenol", das P. Genvresse[1]) neben dem Oxim des zugehörigen Ketons durch Einwirkung von Stickoxyden auf Pinen erhielt. Bisher konnte das Verbenol von dem begleitenden Borneol u. dgl. noch nicht ganz getrennt werden.

Diese interessanten Autoxydationsprodukte weiter zu untersuchen, gab uns Herr Dr. Blumann eine willkommene Anregung. Herrn Dr. Zeitschel und der Firma Anton Deppe Söhne in Hamburg-Billbrook haben wir für reichliche Überlassung von Ausgangsmaterial zu danken.

I II III IV



Von unseren Versuchen, die Umwandlung des Pinens in Verbenol und Verbenon mehr in die Hand zu bekommen, hatte einen besonders günstigen Erfolg die Anwendung von kolloidalem Osmium, das bekanntlich schon R. Willstätter und E. Sonnenfeld[2]) als Oxydationskatalysator erprobt haben. Der Gebrauch von Schüttelente und Meßzylinder gestattete die Sauerstoffaufnahme messend zu verfolgen und am gewünschten Punkte anzuhalten. Den Verbrauch des Pinens an Sauerstoff ermittelten wir zu etwas mehr als der äquimolekularen Menge. Mit Jodkaliumlösung schied das viscose Reaktionsprodukt selbst beim Erwärmen kein Jod aus, enthielt also kein Moloxyd. Von reichlich gebildetem Harz saurer Natur getrennt, gab das schwer flüchtige Öl zur Hälfte ungesättigtes Keton. Im Destillationswasser ließ sich Wasserstoffsuperoxyd nachweisen.

[1]) C. r. **130**, 918 = C. **1900**, I, 1021. A. ch. [7] **20**, 394 (1900). Die niedrigen Schmelzpunkte des Oxims (89°) und Semicarbazons (82°?) vom Pinenon zeigen neben anderen physikalischen Daten, daß die Verbindungen von Genvresse nicht einheitlich waren.

[2]) B. **46**, 2953 (1913); **47**, 2814 (1914).

Digitized by Google

Wir prüften zunächst die Frage der Strukturformel des Verbenons nach und konnten durch neue Argumente die Ansicht von Kerschbaum wie von Blumann und Zeitschel bestätigen. Die katalytische Hydrierung mit Palladium erreichte scharf ihr Ende, als 1 Mol. Verbenon 1 Mol. Wasserstoff gebunden hatte, und ergab das von uns Verbanon genannte gesättigte Keton (III), ein Isomeres von Wallachs Pinocamphon (IV). Das zugehörige Oxim erhielten wir in großen klaren Krystallen, deren Schmelzpunkt um 10° höher lag als er bisher für Dihydroverbenon-oxim angegeben ist. Das ebenfalls krystallisierte, leichtschmelzende Hydrazon gab, nach L. Wolffs Methode mit Natriumäthylat erhitzt, den gesättigten Kohlenwasserstoff, der sich in jeder Beziehung als d-Pinan erwies, wie folgende Tabelle[1]) zeigt.

d-Pinan aus	Siedep.	d	n_D^{20}	Mol.-Refr.	$[\alpha]_D$	nach
d-Pinen durch Hydrierung mit Platin	166° (unkorr.) (755 mm)	0,861 (15°/15°)	—	—	+22,7°	G. Vavon, C. r. **149**, 998 (1909)
	163—164° (721 mm)	0,8566 (20°/4°)	1,4624	44,37	+23° 5′	R. Zwanziger, Diss. München 1917
d-Verbanon über das Hydrazon	168—170° (760 mm)	0,8565 (20°/4°)	1,46058	44,22	+20,2° in Äther	eigenen Versuchen.

Die Lage der Äthylenbindung, ihre Konjugation zur Ketogruppe folgte daraus, daß Verbenon, mit Alkali und Wasserstoffsuperoxyd behandelt, ein ebenfalls krystallisiertes und leichtschmelzendes Verbenon-oxyd (V) lieferte, eine Reaktion, die nach E. Weitz[2]) α,β-ungesättigten Ketonen eigentümlich ist. Ferner sprach für die Konjugation die Bildung eines Oxaminoxims (VI) mit überschüssigem Hydroxylamin.[3]) Schließlich gab auch die Spaltung des öligen Ozonids des Verbenons (VII) noch Auf-

[1]) Über die verschiedenen linksdrehenden und inaktiven Pinane vgl. die Tabelle von A. Lipp, B. **56**, 2099 (1923). Das von S. S. Nametkin und A. G. Jarzewa, C. **1923**, III 1156, aus d-Pinen mit Nickel bei 160° gewonnene Pinan ist nicht einheitlich.

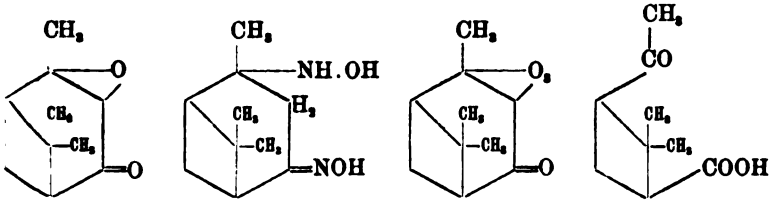
[2]) E. Weitz und A. Scheffer, B. **54**, 2327 (1921).

[3]) Vgl. O. Wallach, A. **277**, 126 (1893); **279**, 368 (1894) und C. Harries, B. **30**, 230, 2726 (1897); **31**, 1371 (1898), über das Verhalten α,β-ungesättigter Ketone.

Digitized by Google

schluß über die Lage der Äthylenbindung; wie bei der Permanganatoxydation von Kerschbaum entstand Pinononsäure (VIII).

V VI VII VIII



Beweis für die CH_2-Gruppe neben der Ketogruppe im Verbanon war die leichte Bildung einer Isonitrosoverbindung (s. u.).

Das bicyclische System des Verbanons vermochten wir zu neuen Sechsring- und Vierring-Verbindungen aufzusprengen.

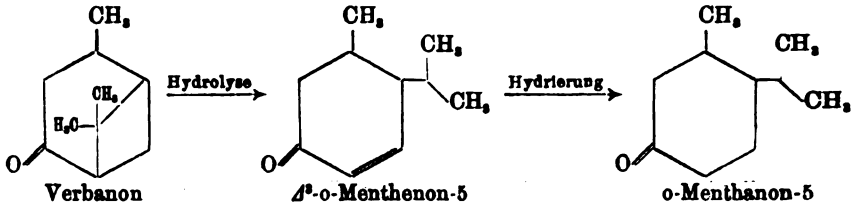
Mit Salzsäure gekocht, ging das gesättigte Verbanon in ein Keton von geringerer Dichte und höherem Brechungsindex über, das sich bei der katalytischen Hydrierung als einfach ungesättigt erwies und dessen starke Exaltation auf konjugierte Lage der Äthylenbindung zur Ketogruppe deutete. Die Dihydroverbindung roch pfefferminzartig, zeigte aber höhere Dichte und höheren Siedepunkt als das gewöhnliche p-Menthon und muß darum als ein o-Menthanon angesprochen werden[1]), das aber andere Eigenschaften zeigt als das bisher einzig bekannte o-Menthanon-3 von A. Kötz. (Vgl. dazu die Tabelle auf S. 42).

Man ist es gewohnt, daß der Vierring des Pinens neben der Methylgruppe aufgeht. Das geschieht aber wohl nur, wenn in der Nachbarschaft lockernde Gruppen oder wie im Pinen selbst die Äthylenbindung stehen. In unserem Falle ist die andere Haftstelle des Vierrings im Wirkungsbereich der (enolisierbaren) Ketogruppe[2]), und so kommen augenscheinlich o-Menthanderivate zustande:

[1]) Nach bisherigen Erfahrungen (zumal beim Nopinon, das als Apoverbanon angesehen werden kann) ist es unwahrscheinlich, daß der Vierring sich anders als unter Bildung der Isopropylgruppe öffnet. Eine endgültige Entscheidung soll mit neuem Material durch Oxydation herbeigeführt werden.

[2]) Im Verbenon ist der Vierring auf beiden Seiten gelockert, und beim Kochen mit 20-proc. Schwefelsäure entsteht nach Blumann und Zeitschel unter Abspaltung von Aceton Methylcyclohexenon. Ein intermediäres p- oder o-Menthanderivat anzunehmen, erscheint entbehrlich. — Vom Pino-

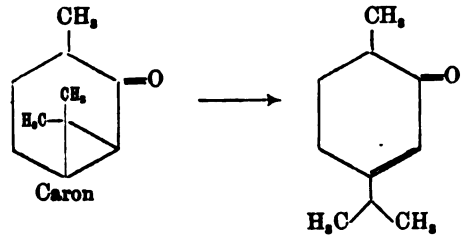
Digitized by Google



Verbanon — Δ^8-o-Menthenon-5 — o-Menthanon-5

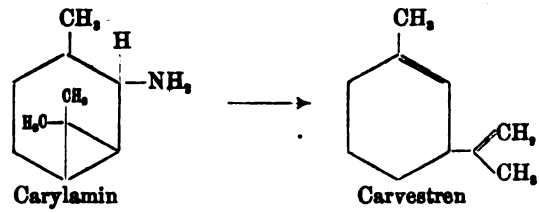
Ähnlich hat Ad. Baeyer gezeigt, daß die Verknüpfung von Sechs- und Dreiring gewöhnlich zur Konfiguration des p-Menthans gelöst wird (Fall A), daß das Caran-Ringsystem aber unter Umständen auch die Anordnung des m-Menthans zu geben vermag (Fall B).

A)



Caron

B)



Carylamin — Carvestren

Im vollen Einklang mit unserer Interpretation steht das Verhalten des Verbanons gegen Benzaldehyd mit *Salzsäure*. O. Wallach[1]) zeigte nämlich, daß ungesättigte Ketone befähigt sein können, sich mit 2 Mol. Benzaldehyd zu kondensieren, wenn

---

camphon hat O. Wallach, A. **360**, 92 (1908), angegeben, daß es auch gegenüber kochender Schwefelsäure der Konzentration, welche Nopinon verändert, noch beständig ist. Die Formel mit der Fernstellung der Ketogruppe zum Vierring läßt das voraussehen. — Vom Campher ist bekannt, daß in ihm sich die „Brücke" in der Nachbarschaft der Ketogruppe unter Bildung von Carvenon löst, doch ist hierzu 105° heiße konz. Schwefelsäure nötig.

[1]) Terpene und Campher, 2. Aufl. (1914) S. 110, 349 u. 387. A. **305**, 243, 271, 273 (1899), **397**, 216 (1913).

Digitized by Google

sie an sich auch nur ein —CH_2— neben der Ketogruppe haben (Δ_4-p-Menthenon-3, Carvenon, Eucarvon), und fand nun unlängst[1]), daß unter den gleichen Umständen auch Verbanon[2]) eine wohlkrystallisierte gelbe chlorhaltige Dibenzal-Verbindung vom Schmelzp. 143° liefert. Unter der Wirkung von *Alkali* gibt Benzaldehyd mit Verbanon nur die von Blumann und Zeitschel schon beschriebene Monobenzal-Verbindung.

Die Behandlung des Verbanons unter den Bedingungen der Ketonreduktion nach Clemmensen führte ebenfalls zu einer Ringsprengung, und wir erhielten einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, dem Siedepunkt nach ein Menthan und den übrigen Eigenschaften[3]) nach wohl im wesentlichen die cis-Verbindung zu dem von Sabatier aus o-Cymol dargestellten trans-o-Menthan. p-Menthan konnte dieser Kohlenwasserstoff schon wegen seiner optischen Aktivität nicht sein. Ein eigens aus p-Cymol mit Platin dargestelltes cis-p-Menthan zeigte auch sonst abweichende Eigenschaften.

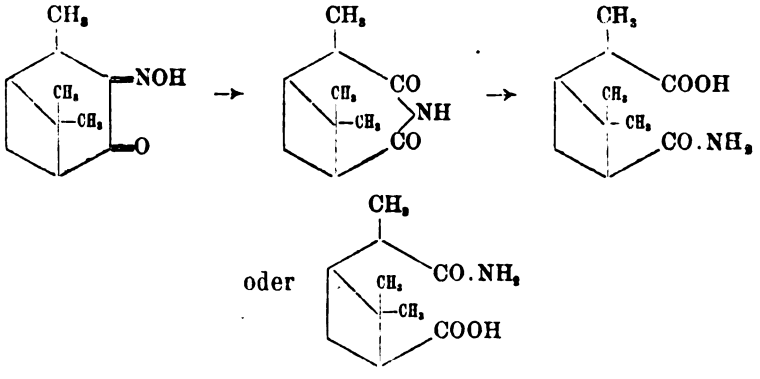
Eine Sprengung des Sechsrings im Verbanon unter Erhaltung des Vierrings erreichten wir auf folgendem Wege: Mit Hilfe von Natriumamid und Amylnitrit wurde ein Isonitrosoverbanon in prächtigen, bis über 2 cm langen, schwach gelben Prismen erhalten. Versuche, hieraus das dem Campherchinon entsprechende Diketon zu erhalten, schlugen fehl. Ein derartiges Diketon kennt man übrigens auch beim Menthon nicht. Als wir die Isonitrosoverbindung vom Schmelzp. 140° mit Essigsäureanhydrid erhitzten, verwandelte sie sich in eine isomere weiße Verbindung, die schon bei 96° schmolz und von kalter Sodalösung nicht aufgenommen wurde. Als dann auf dieses Umlagerungsprodukt Alkalilauge in der Wärme zur Einwirkung kam, entstand eine um H_2O reichere, bei 120° (114—117°) schmelzende Verbindung $C_{10}H_{17}O_3N$ von saurer Natur. Zugunsten der Vermutung, daß erst das Imid[4]) und weiterhin das Monamid einer Dicarbonsäure entstanden sei:

[1]) A. **437**, 187 (1924). [2]) Verbenon reagierte nicht so glatt.

[3]) Vgl. K. v. Auwers, A. **410**, 294 (1915); **420**, 84 (1920) und A. Skita, B. **55**, 144 (1922); A. **431**, 1 (1923); über Erhöhung der Dichte und des Brechungsvermögens durch Näherrücken von Substituenten.

[4]) Isonitrosocampher geht nach G. Oddo und G. Leonardi, G. **26**, I 405 (1896), unter der Wirkung von Essigsäureanhydrid (Acetylchlorid und Phosphorchloriden) in das Halbnitril der Camphersäure, nach L. Claisen

Digitized by Google



sprachen zwei weitere Beobachtungen. Das Monamid vom Schmelzp. 120° ließ sich unmittelbar aus dem Isonitrosoverbanon spielend leicht durch Erwärmen mit verd. Natronlauge darstellen. Auch aus ihm konnte die Verbindung vom Schmelzp. 96° (Imid) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid leicht gewonnen werden. Von den weiteren Versuchen zur Umsetzung der Verbindung vom Schmelzp. 120° sei einstweilen erwähnt, daß sie gegen Alkalien außergewöhnlich beständig ist und darin der entsprechenden „Campheraminsäure" gleicht, die L. Claisen und O. Manasse erst durch Alkalischmelze verseifen konnten. Hiernach erscheinen die neuen Verbindungen als Derivate der „isomeren Camphersäure", die wir als Pinocamphersäure bezeichnen wollen, deren racem. Form (Schmelzp. 186—187°) von O. Wallach und C. Engelbrecht[1]) aus racem. Pinocamphon und deren eine aktive Modifikation (Schmelzp. 189—190°, 192 — 193°) aus l-Pinocamphon des Ysop-Öls von E. Gildemeister und H. Köhler[2]) erhalten worden ist.

So leicht die Abscheidung reinen Verbenons, so schwer ist bis jetzt die Gewinnung reinen Verbenols aus der Fraktion

und O. Manasse A. 274, 71 (1893) beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure in Campheraminsäure (Monamid) und bei stundenlangem Erhitzen mit Salzsäure in Camphersäure und Camphersäure-imid und nach A. Angeli, B. 26, 58 (1893), unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure ebenfalls in das Imid über. — Isonitrosoverbanon verharzt und verkohlt unter der Wirkung starker Salzsäure.

[1]) A. 346, 236 (1906); Diss. C. Engelbrecht, Göttingen 1906, 18 und 35.

[2]) O. Wallach-Festschrift (1909), 428 und 436.

Digitized by Google

Siedep.$_{17}$ 130—150° des autoxydierten Terpentinöls. Ohne Erfolg in dieser Hinsicht waren unsere Fraktionierungen des Rohverbenols durch Destillation und durch Behandlung mit Desoxycholsäure, die sich nach H. Wieland und H. Sorge[1]) mit Stoffen der Terpengruppe zu vereinigen vermag. Ein Versuch, Verbenol in den Brenztraubensäureester überzuführen und auf dem Wege über dessen Semicarbazon rein zu gewinnen, vereitelte die leichte Wasserabspaltung zu Verbenen. Die sterische Verschiedenheit der auf verschiedenen Wegen bereiteten Menthole legte es nahe, das Verbanon mit Natrium zu reduzieren und das erhaltene Verbanol mit dem Dihydroverbenol aus Verbenon von Blumann und Zeitschel zu vergleichen; hier waren beide Reduktionsprodukte identisch (Schmelzp. 58°). Nebenbei erhielten wir ein krystallisiertes Pinakon. Durch katalytische Hydrierung des Rohverbenols gelang es, ein Rohverbanol zu gewinnen, das beim Zusammenschmelzen mit Phthalsäureanhydrid eine krystallisierte Phthalester-säure (Schmelzp. 127°, aus verd. Methylalkohol) und bei der Oxydation reichlich Verbanon ergab. Durch einfache fraktionierte Destillation ließ sich daraus vorerst aber nicht das sonst leicht krystallisierende Verbanol wie aus Verbanon gewinnen. Es scheint danach, daß Rohverbanol ein Gemisch von isomeren, vermutlich auch stereoisomeren Alkoholen vorstellt, dessen weitere Untersuchung angezeigt ist. — Ungeeignet zur Kennzeichnung des Verbanols ist die Reaktion mit Phenyl-isocyanat.

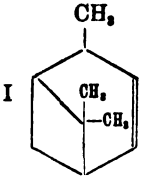
Aus festem wie aus flüssigem Verbanol spalteten wir unter Vermeidung saurer Mittel Wasser nach der Xanthogensäureester-Methode ab und gewannen so einen Kohlenwasserstoff, der sich vom α-Pinen unterschied. Weitere Versuche, das sonst

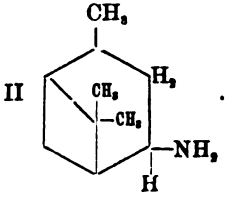
---

[1]) Z. physiol. Ch. **97**, 1 (1916). Es mag hier bemerkt werden, daß nebenher angestellte Versuche, inaktiven Campher mittels Desoxycholsäure in seine optisch aktiven Komponenten zu zerlegen, ebenfalls erfolglos blieben. Sowohl der an die Gallensäure gebundene wie der überschüssige Anteil des Camphers zeigten keine Spur von optischer Aktivität. Das hat ein gewißes Interesse im Hinblick auf die Fähigkeit des Digitonins, aus Terpineol und einigen verwandten Alkoholen aktive Komponenten auswählend herauszuholen, s. A. Windaus, F. Klänhardt und R. Weinhold, Z. physiol. Ch. **126**, 308 (1923).

Digitized by Google

noch unbekannte δ-Pinen (I) aus Verbanylamin (II) durch dessen erschöpfende Methylierung zu gewinnen, sind im Gange.





Das Verbanyl-amin stellten wir durch Reduktion des Verban-oxims mit Natrium und Alkohol, auch mit Aluminiumamalgam und feuchtem Äther, sowie durch katalytische Hydrierung der Oxime des Verbanons und Verbenons mit Palladium-Tierkohle dar. In letzterem Falle wurde auch reichlich gesättigtes Keton neben Ammoniak gebildet. Im Verlauf der Hydrierung des Verben-oxims stockte das Tempo nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff pro 1 Mol. Oxim nicht, und ebensowenig konnte, wenn hier schon der Versuch abgebrochen wurde, als Produkt gesättigtes Oxim in krystallisierter Form gefaßt werden. Dagegen gelingt es nach Versuchen von O. Wallach und W. Ost[1]) das mit Verben-oxim so nahe verwandte Nitrosopinen[2]) leicht durch Aufhebung der Äthylenbindung in Pinocamphon-oxim und zwar in ein Stereoisomeres zu dem Oximierungsprodukt des Ketons, zu verwandeln. Verben-oxim scheint gleich zu erheblichem Betrage zum Imin hydriert zu werden, das dann der Hydrolyse anheimfällt.

Mit Phosphorpentoxyd erwärmt, ging das Verban-oxim in ein ungesättigtes Nitril über, das dem Campho- und Fenchonitril entspricht. Die Tendenz zur Bildung dieses Verbanitrils ist aber nicht groß; kochende verdünnte Schwefelsäure, die mit Leichtigkeit das Ringsystem des Campher- und Fenchon-oxims aufsprengt, regenerierte aus dem Verban-oxim das Keton. Ähnlich verhält sich das Pinocamphon-oxim[3]), und man kann daraus folgern, daß in den Oximen der Sechsring durch den mit ihm kombinierten Vierring weniger gelockert wird als durch den Fünfring, während — wie vorhin gezeigt wurde —

[1]) A. 389, 185 (1912).

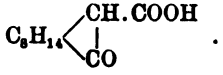
[2]) Über die Konstitutionsfrage vgl. L. Ruzicka u. H. Trebler, Helv. 4, 566 (1921).

[3]) O. Wallach, A. 300, 289 (1898); 313, 368 (1900).

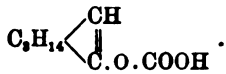
Digitized by Google

in den Ketonen die bicyclischen Systeme der Aufspaltung durch Säuren in umgekehrter Reihenfolge erliegen, wobei der Sechsring jedesmal erhalten bleibt.

Wie Campher gibt Verbanon mit Natriumamid und Kohlendioxyd ein festes weißes Additionsprodukt. Doch enthielt dieses kaum eine der Camphocarbonsäure entsprechende Säure



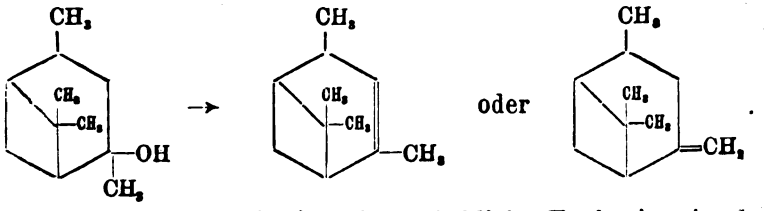
Beim Ansäuren zerfiel es zusehends in Verbanon und Kohlensäure und war demnach ein Estersalz der Kohlensäure



Die Nebenreaktion des Camphers war also hier zur Hauptreaktion geworden.

Auch gegen geschmolzenes Kali verhielt sich Verbanon abweichend vom Campher (und Fenchon), der zur Campholsäure (Fencholsäure) hydrolysiert wird.[1]) Verbanon verharzte bei der zur Aufspaltung der bicyclischen Ketone notwendigen Temperatur von 250°.

Schließlich bauten wir aus dem Verbanon durch Grignardsche Reaktion, die weit ergiebiger als beim Campher war, das Methyl-verbanol auf. Dieser tertiäre Alkohol war wohlkrystallisiert und bildete leicht einen verhältnismäßig beständigen, aber lichtempfindlichen Chromsäureester.[2]) Wasserabspaltung mittelst Oxalsäure ergab das Homoverbanen oder Homopinen $C_{11}H_{18}$:



Der Kohlenwasserstoff wies eine erhebliche Exaltation in der Molekularrefraktion auf.

[1]) O. Wallach u. H. Wienhaus, A. 369, 71 (1909); M. Guerbet, C. r. 148, 720 (1909); Bl. [4] 5, 420 (1909).

[2]) Vgl. H. Wienhaus, B. 47, 322 (1914); H. Wienhaus und W. Treibs, B. 56, 1648 (1923).

Digitized by Google

Versuche.

I. Autoxydation des Terpentinöls durch Luft.

Bei Zimmertemperatur und im zerstreuten Tageslichte wirkt Luft beim Durchsaugen oder Schütteln auf feuchtes Terpentinöl nur sehr langsam ein; in einem Versuch z. B. erhöhte sich nach Ablauf von 14 Tagen die Dichte bei 20° von 0,865 nur auf 0,867. In der gleichen Zeit erfuhr dasselbe griechische Öl ($[\alpha]_D = +47{,}24°$), als es in 10 flachen Schalen mit wenig Wasser dem Sonnenlichte (tagsüber etwa 3 Stunden bei 30°) ausgesetzt wurde, starke Verharzung und gleichzeitig Einbuße durch Verdunstung. Wasserdampf entführte dem Rückstande neben wenig unverändertem Pinen in der Hauptsache Verbenon mit Verbenol vom Siedep.$_{25}$ 110—150°. Im unflüchtigen Teil fanden sich wasserlösliche Stoffe, die beim Einengen des heißen Filtrats ölig herauskamen. Eine Probe des eigentlichen Harzes ging bis auf etwa ein Zehntel unter 17 mm Druck von 180 bis 280°, vorwiegend von 220—260°, als zähflüssiges gelbes bis braunes Öl über. Der ätherischen Lösung des Unflüchtigen mit Natronlauge entzogen, mit verd. Schwefelsäure wieder freigemacht und dann im Vakuum destilliert (Siedep.$_{17}$ 220—320°), zeigten die Harzsäuren auch auf Zugabe von Methylalkohol oder salzsaurem Eisessig keine Neigung zur Krystallisation. Sie wurden nochmals in Natronlauge gelöst und durch wiederholtes Ausäthern der stark verdünnten Lösung von mitgeschleppten neutralen Stoffen befreit. Kohlensäure schied nun aus der Harzseifenlösung braune Säure ab, die beim Eindunsten ihrer ätherischen Lösung krystallinisch wurde. Gegen die üblichen Lösungsmittel verhielt sie sich wie die Harzsäuren des Kolophoniums. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, gab sie bei 162—163° eine Schmelze, die erst bei etwa 205° ganz klar wurde, ähnlich wie eine von niedriger schmelzenden Isomeren begleitete Dextropimarsäure. Die Bildung der Harzsäuren $C_{20}H_{30}O_2$ aus Terpenen $C_{10}H_{16}$ ist lange angenommen, bisher aber niemals experimentell bewiesen worden. Da es aber nicht ausgeschlossen erscheint, daß bei der Gewinnung des Terpentinöls kleine Mengen Harzsäure mit übergehen, so soll ein neuer Versuch in der warmen Jahreszeit zeigen, ob die krystallisierte Säure auch aus Pinen zu erhalten ist, das durch Destillation über Natrium zuvor völlig von sauerstoffhaltigen Produkten befreit wurde.

Nach den bisherigen Erfahrungen[1]) ist es, wenn man keinen Katalysator anwendet, für die Verbenongewinnung noch am zweckmäßigsten, das Terpentinöl in weiten, locker verschlossenen Flaschen der Luft auszusetzen. Sonnenlicht und Wärme[2]) beschleunigen den Vorgang stark.

[1]) Vgl. auch V. Schiff, Ch. Z. **20**, 361 (1896), über die Wirkung von Bestrahlung W. P. Jorissen u. J. A. Vollgraff, Chem. Weekbl. **12**, 97 = C. **1915**, I, 1049.

[2]) Vgl. C. Engler u. J. Weissberg, B. **31**, 3046 (1898); **33**, 1090 (1900).

Digitized by Google

II. Katalytische Oxydation des Pinens mit kolloidalem Osmium.

Auf Grund der Angaben von O. Makowka[1]) sowie R. Willstätter und E. Sommerfeld[2]) wurde eine Lösung von Osmium-tetroxyd aus 0,7 g Osmium in 70 ccm Aceton durch Einpressen von Acetylen reduziert. Das Acetylen war zur Reinigung[3]) durch Chlorkalk geleitet und mit saurer Kupfersulfatlösung, dann mit 50-proc. Chromsäure gewaschen worden.

6 ccm der schwarzen Suspension, die nach K. A. Hofmann[4]) das Osmium in Form des Dioxyds enthält, wurden mit 26 g l-α-Pinen aus französischem Terpentinöl (Fraktion 155—158°, $d_{20} = 0{,}865$, $\alpha_D = -30°\,20'$, $[\alpha]_D^{20} = 35{,}07°$) und reinem Sauerstoff geschüttelt. Bei Wintertemperatur (um 0°) verlief die Absorption sehr langsam, stieg aber bei 10° auf täglich 300 ccm, kam mit 3200 ccm zum Stillstand, setzte auf Zusatz frischen Katalysators mit der bisherigen Geschwindigkeit wieder ein und erreichte ihr Ende mit 4900 ccm, d. i. etwas mehr als dem Verhältnis 1 Mol. Sauerstoff zu 1 Mol. Pinen entspricht. Das Reaktionsprodukt war eine viscose Flüssigkeit von saurer Reaktion. Eine Probe schied selbst bei gelindem Erwärmen aus Kaliumjodidlösung kein Jod aus. Bei der Destillation mit Wasserdampf zeigte sich, daß leichtflüchtige Anteile (Pinen) nur wenig vorhanden waren. Wasserstoffsuperoxyd ließ sich durch Bildung der blauen Überchromsäure nachweisen. Die Hauptmenge des Destillates (11 g) war ziemlich schwer flüchtig und roch unverkennbar nach Verbenon. Siedep.$_{14}$ 98—105°, $d_{20} = 0{,}978$ (Verbenon $d_{20} = 0{,}976$). Dreitägiges Schütteln des Öls mit Semicarbazidmischung und Abblasen des Unangegriffenen mit Wasserdampf ergab 5—6 g l-Verbenon-semicarbazon vom Zersetzungsp. 200—206° nach Umkrystallisation.

Ein guter Teil des katalytisch oxydierten Terpentinöls war in unflüchtige, harzartige Stoffe übergegangen.

---

[1]) B. 41, 943 (1908). [2]) B. 47, 2814 (1914).

[3]) Beilstein, 4. Aufl., I, 230.

[4]) B. 45, 3335 (1912). Vgl. Houben-Weyls Methoden der organ. Chem. II 421, Artikel von H. Meerwein über Katalyse (1922).

Digitized by Google

III. Versuche mit d-Verbenon.

1. *Reingewinnung.* Die uns zur Verfügung gestellte Fraktion aus autoxydiertem griechischem Terpentinöl zeigte $d_{25} = 0{,}967$ und $\alpha_D = +76^\circ 8'$. Aus 10 g wurden 2,2 g Semicarbazon vom Zersetzungsp. 208° erhalten, entsprechend einem Gehalt von 17 Proc. Verbenon in dem Öl. Nach dem von Blumann und Zeitschel angegebenen Verfahren wurden mit Natriumsulfitlösung unter Zugabe von Natriumbicarbonat portionsweise aus 4000 g Öl 630 g Verbenon gewonnen. Ungefähr 10 Proc. des Ketons wurden dem Wasser des Destillats, nachdem es bereits mit Kochsalz gesättigt war, erst durch Äther entzogen. Nach Trocknen mit geschmolzener Pottasche im Vakuum destilliert, war das Keton wasserhell, wurde aber bald, auch in brauner Flasche, wieder gelb.

Siedep.$_{37}$ 125°, Siedep.$_{47}$ 137°, Siedep.$_{740}$ 233—234°, $d_{15} = 0{,}9795$, $d_{20} = 0{,}976$, $\alpha_D = +212^\circ 6'$, $[\alpha]_D = +217{,}4^\circ$, in Äther $[\alpha]_D = +215{,}6^\circ$ (2,7984 g, 10 ccm, $+60^\circ 20'$), $n_D^{20} = 1{,}49557$, Mol.-Refr. gef. 44, 893, auf $C_{10}H_{14}O$ ber. 43,523.

Nimmt man die Exaltationen für den Vierring (0,4) und für die einfache Konjugation $>C=C-C=O$ mit 0,83 [1]) hinzu, so berechnet sich die Mol.-Refr. zu 44,753.

An einem anderen Präparat wurden noch ermittelt $d_4^{15} = 0{,}979$, $n_\alpha = 1{,}49174$, $n_D = 1{,}49570$, $n_\beta = 1{,}50528$, $n_\gamma = 1{,}51367$, Mol.-Refr. f. D. gef. 44,765.

2. *Oxim und Oxaminoxim.* Beim Eindunsten einer alkoholischen Lösung von Hydroxylamin und Verbenon (1 : 1 Mol) erscheint das Oxim in schönen klaren Kryställchen.

Aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, zeigte es den Schmelzp. 119—120° (117° Sintern), während Blumann und Zeitschel 115° für die Krystalle aus Ligroinlösung angeben, und $[\alpha]_D = +80{,}0^\circ$ (1,000 g in Äther, 10 ccm, $+8^\circ 0'$). Das dicke Öl in den Mutterlaugen von der Oximbereitung wurde durch Vakuumdestillation in Keton (Siedep.$_{17}$ 106—107°) und Oxim (Siedep.$_{17}$ 140—142°) geschieden. Dieser Teil schmolz nicht niedriger und hatte auch nur wenig Einbuße am Drehungsvermögen erlitten: $[\alpha]_D = +76{,}5^\circ$ (1,000 g in Äther, 10 ccm $+7^\circ 39'$). Geringere Konzentrationen der Oximlösung zeigten um einige Grade höhere Werte für $[\alpha]_D$.

Heiße konz. Schwefelsäure verwandelte das Verbenoxim in basische Stoffe, deren flüchtiger Teil rein nach Pyridin roch.

[1]) Am Pulenon ermittelt von K. Auwers und M. Hessenland, B. **41**, 1801 (1908) (vgl. auch Schimmels Ber. **1910**, II, 79).

Digitized by Google

Schon ein geringer Überschuß an der zur Oximbereitung hinreichenden Menge Hydroxylamin führte Bildung von Verbenoxamin-oxim herbei, das zuerst auskrystallisierte. Bei Anwendung von $5NH_2OH$ auf $1C_{10}H_{14}O$ entstand es ausschließlich. In allen Mitteln schwerer löslich als das Oxim, bildete es schöne schmale Prismen (aus Methylalkohol), die sich bei 165°, rascher erhitzt erst über 170° zersetzten.

0,0934 g Subst.: 0,2065 g CO_2, 0,0801 g H_2O. — 0,1329 g Subst.: 16,5 ccm N (18°, 735 mm).

$C_{10}H_{18}O_2N_2$	Ber. C 60,54	H 9,15	N 14,13
	Gef. „ 60,29	„ 9,59	„ 14,47.

3. *Hydrierung des Verben-oxims.* 2 g Verben-oxim nahmen, in Methylalkohol mit Palladium-Tierkohle und Wasserstoff geschüttelt, in knapp 2 Stunden 300 ccm Wasserstoff, d. i. 1:1 Mol., auf. Ein zweiter Versuch wurde etwas weiter geführt; er zeigte, daß die Absorption so gut wie unvermindert fortschritt. Das Lösungsmittel wurde abgedunstet und dem braunen Sirup der basische Anteil mit wäßriger Oxalsäure entzogen. Trotzdem war der Rest nicht zur Krystallisation zu bewegen.

Dann wurden 35 g Oxim in 125 ccm Methylalkohol ebenfalls bis zur Sättigung hydriert. Sie war nach einigen Tagen mit Aufnahme von 15500 ccm Wasserstoff erreicht und entsprach einem Verbrauch von 3 Mol. Wasserstoff auf 1 Mol. Oxim (ber. 14300 ccm bei 0°,760 mm). Beim Abdestillieren des Methylalkohols ging viel Ammoniak mit über. Aus dem verbleibenden gelbbraunen Öl wurden in üblicher Weise nur 6 g Aminbase gewonnen, die sich ganz wie die entsprechende Verbindung aus Verban-oxim (vgl. unten) verhielt. Das neutrale Hauptprodukt ging bei 22 mm bis auf einen geringen Nachlauf um 110° über. Proben gaben ein Oxim v. Schmelzp. 87° und ein Semicarbazon vom Schmelzp. 227° — Derivate, welche den Schmelzpunkt der zugehörigen Verbindungen aus reinem d-Verbanon nicht herabdrückten. Auch die physikalischen Daten des Ketons selbst: $d_{20} = 0{,}965$, $n_D^{20} = 1{,}48051$, M.-R. = 44,82 erwiesen dieses als Verbanon (vgl. unten).

Im Nachlauf vom Siedep.$_{22}$ 110—125° krystallisierte nach einiger Zeit eine farblose Verbindung aus, die nach einfachem Abpressen zwischen 140 und 150° schmolz und dem Geruch nach Campher war. Seine Entstehung bedarf der Aufklärung. Jedenfalls kann er nicht schon als solcher mit dem Verbenon in die wäßrige Sulfitlösung gegangen sein.

Digitized by Google

4. *Verbenonoxyd und dessen Semicarbazon.* Eine Lösung von 30 g d-Verbenon in 100 ccm Methylalkohol wurde mit 20 ccm 4n-Natronlauge, dann unter dauernder Kühlung auf 0° in kleinen Portionen mit 50 ccm 15-proc. Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. Zusehends verschwand die anfängliche Trübung in dem hellbraunen Reaktionsgemisch. Kräftiger Wasserzusatz schied ein Öl ab, das untersank und, in Äther mit Glaubersalz getrocknet, völlig bei Siedep.$_{24}$ 120—127° überdestillierte. Eine reine Mittelfraktion v. Siedep.$_{16}$ 115° erstarrte schon in Winterkälte zu derben Krystallen, die bei + 6,5° schmolzen.

d_4^{20} = 1,0561, n_D^{20} = 1,48312. M.-R. gef. 44,930, auf $C_{10}H_{14}O''O<$ Vierring (0,4) ber. 43,833. Also ist die Exaltation durch Aufhebung der Äthylenbindung kaum herabgemindert.

α_D = + 107° 38′ (unverdünnt), $[\alpha]_D$ = + 101,9°. In Äther $[\alpha]_D$ = + 102,7° (1,5092 g in 10 ccm, + 15° 31′).

0,1315 g Subst.: 0,3449 g CO_2, 0,1025 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_2$	Ber. C 72,24	H 8,49
	Gef. „ 72,15	„ 8,72.

Versuche zur Umlagerung des Oxydoketons in ein Diketon durch Schwefelsäure in Eisessig, durch Chlorwasserstoff in Eisessig[1]) oder Petroläther[2]) sowie durch Natriumalkoholat[3]) führten bisher nur zu zähen Ölen oder Harzen, die mit Semicarbazid nicht in gewünschter Weise reagierten.

Verbenonoxyd gab mit Semicarbazidmischung in kurzer Zeit ein Semicarbazon, das sich aus Alkohol umkrystallisieren ließ und bei 220° unter Zersetzung schmolz.

5. *Ozonisation des Verbenons und Verbenon-semicarbazons.* Leitet man starkes Ozon in die petrolätherische Lösung des Verbenons ein, so fällt sogleich ein gelbes Öl aus. Die Art der Spaltprodukte ließ es auch hier[4]) ratsam erscheinen, das Ozon mit 5-proc. Natronlauge und konz. Schwefelsäure zu waschen und so normales Ozonid darzustellen. Der nun viel langsamer ausgeschiedenen zähen gelben Flüssigkeit wurde mit Petroläther unverändertes Verbenon entzogen. Dabei krystalli-

[1]) Vgl. S. Bodforss, B. 49, 2808 (1916).

[2]) Vgl. F. Straus u. A. Rohrbacher, B. 54, 46 (1921).

[3]) Vgl. H. Jörlander, B. 50, 406 (1917).

[4]) Vgl. die Erfahrungen an Terpenen und ungesättigten Ketonen bei C. Harries, Untersuchungen über das Ozon usw., S. 443 (Berlin 1916); H. Neresheimer, Diss. Kiel, 1907.

Digitized by Google

sierte schon etwas Pinononsäure (roh Schmelzp. 126°, durch reine Säure nicht erniedrigt) aus. Durch 3stündiges Erwärmen mit Wasser und gefälltem Calcium-carbonat wurde das Ozonid gespalten und der eingeengten Flüssigkeit nach Ansäuren durch Äther ein braunes Öl entzogen, das allmählich erstarrte. Der feste Anteil wurde abgepreßt und aus Äther umkrystallisiert. Er schmolz dann bei 131—132° (Lit. 128—129°, 130°) und erwies sich auch durch die Analyse und das Semicarbazon vom Schmelzp. 204—206° (Krystallwarzen aus verd. Methylalkohol) als Pinononsäure $C_9H_{14}O_3$.

Verbenon-semicarbazon gab in Eisessig ein leicht zersetzliches, zähflüssiges Ozonid. Spaltung mit Wasser führte zu amorphen, stickstoffhaltigen Verbindungen, auf deren Untersuchung wir verzichteten.

6. *Katalytische Hydrierung zu d-Verbanon.* Sonst gut wirksame, von Salzsäure befreite Palladium-Tierkohle[1]) hörte rasch auf, den Wasserstoff an das Verbenon zu übertragen, auch wenn dieses zuvor noch zweimal über Soda mit Wasserdampf abgeblasen war. Schuld waren wohl hartnäckig anhaftende Schwefelverbindungen, entstanden beim Ausschütteln des Verbenons mit Alkalisulfitlösung. Erst eine verhältnismäßig reichliche Menge Katalysator überwand das Gift und führte dann die Hydrierung in befriedigendem Tempo (400 ccm Wasserstoff pro Stunde) zum Ende, das mit durchschnittlich 2600 ccm Wasserstoff (15°,740 mm) auf 15 g Keton erreicht war. Für die Aufhebung *einer* Äthylenbindung in $C_{10}H_{14}O$ berechnet sich 2240 ccm (0°, 760 mm). Mit kalter, stark verdünnter Permanganatlösung von wenig ungesättigter Substanz befreit, mit Wasserdampf destilliert und, soweit im Wasser gelöst, durch Aussalzen und Ausäthern herausgeholt, blieb das Verbanon im Gegensatz zum Verbenon auch nach Monaten im Tageslicht farblos. In einer Mischung von fester Kohlensäure und Äther erstarrte es und bei $-20°$ taute der Krystallbrei wieder auf.

Siedep.$_{20}$ 104—105°, Siedep.$_{32}$ 117°, Siedep.$_{749}$ 223—224°, $d_{20} = 0{,}961$, $n_D^{20} = 1{,}47518$, M.-R. gef. 44,583, auf $C_{10}H_{16}O''$ Vierring (0,4) ber. 44,389.

$$\alpha_D = +\,50°\,30'; \quad [\alpha]_D = +\,52{,}55°.$$

Gegen Permanganat ist das reine Keton wenigstens einige Minuten beständig.

---

[1]) Bereitung vgl. C. Mannich u. E. Thiele, Ber. Pharm. Ges. 26, 37 (1916).

Digitized by Google

IV. Versuche mit d-Verbanon.

1. *Reduktion mit Natrium.* 30 g Keton wurden in feuchtem Äther über starker Natronlauge mit 60 g Natrium reduziert. Das Reduktionsprodukt ergab 19 g Verbanol vom Siedep.$_{13}$ um 100°, das schon während der Destillation im Kühlrohr erstarrte, bei 58° schmolz und den Schmelzpunkt des aus Verbenon ebenso bereiteten Alkohols (40 Proc. Ausbeute) nicht erniedrigte. Aus dem Kolbenrückstand ließ sich ein bernsteingelbes zähes Öl herausdestillieren (Siedep.$_{22}$ 250—254°), das harzartig erstarrte und nach Übergießen mit Methylalkohol langsam Kryställchen abschied. Diese lösten sich leicht in Chloroform und Benzol, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, noch schwerer in Äther. Rechteckige Krystalle aus Äther vom Schmelzp. 211—212°. Die Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung erwies sie als ein Pinakon.

0,0812 g Subst.: 0,2330 g CO_2, 0,0815 g H_2O.

$C_{20}H_{34}O_2$	Ber. C 78,36	H 11,18
	Gef. „ 78,25	„ 11,23.

0,0128 g Subst. in 0,1800 g d-Campher: Schmelzp.-Erniedr. 9,5°. Mol.-Gew. gef. 300, auf $(C_{10}H_{17}O)_2$ ber. 306,3.

2. *Hydrazon und dessen Überführung in Pinan.* In einem Kölbchen mit langem eingeschliffenem Steigrohr wurden 15 g Verbanon mit 10 g käuflichem 90-proc. Hydrazinhydrat 12 Stunden lang auf 160—170° erhitzt. Von den entstandenen beiden Schichten wurde die obere in Äther aufgenommen, mit Pottasche getrocknet und im Vakuum fraktioniert destilliert. Die hellgelbe Hauptfraktion vom Siedep.$_{22}$ 146° erstarrte beim Abkühlen zu einer strahligen Krystallmasse. An der Luft zerfloß sie leicht wieder zu einem braunen Sirup. Von etwas anhaftendem Öl wurde sie durch gekühlte Tonscherben in evakuiertem Exsiccator (Eisschrank) befreit. Der weiße Filz sehr zarter und biegsamer Nädelchen schmolz und erstarrte bei 27°. In Äther, Alkohol und Petroläther löste er sich leicht.

$d_4^{27} = 0{,}986$, $n_D^{27} = 1{,}51743$, M.-R. gef. 51,02, auf $C_{10}H_{18}N$ prim. Amin (2,322), N Imin (3,776)[1]), Vierring (0,4) ber. 50,476.

$$\alpha_D = -28°\,50'; \quad [\alpha]_D^{27} = -29{,}18°.$$

---

[1]) Entnommen dem Lehrbuch der Theor. Chem. von Nernst, 8. bis 10. Aufl., S. 361 (1921).

Digitized by Google

0,1281 g Subst.: 0,3404 g CO_2, 0,1260 g H_2O. — 0,1385 g Subst.: 20,1 ccm N (14°, 747 mm).

$C_{10}H_{18}N_2$	Ber. C 72,22	H 10,90	N 16,89
	Gef. „ 72,48	„ 11,01	„ 16,85.

Der Nachlauf vom Siedep.$_{22}$ 146—200° enthielt vermutlich Verbanon-azin, blieb aber flüssig.

Zur Umwandlung in Pinan erhitzten wir 3 g Verbanonhydrazon mit Natriumäthylatlösung aus 0,5 g Natrium und 7 ccm absolutem Alkohol 15 Stunden im Einschmelzrohr auf 140—160°. Der Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen, die obere Schicht mit Wasserdampf, für sich und nochmals über Natrium destilliert.

Siedep.$_{760}$ 168—170° (169°). Die wasserhelle Flüssigkeit erwies sich, mit Permanganatlösung mehrere Minuten geschüttelt, als beständig.

$d_4^{20} = 0{,}8565$, $n_D^{20} = 1{,}46058$, M.-R. gef. 44,22, auf $C_{10}H_{16}$ Vierring 0,4) ber. 44,38. $[\alpha]_D = + 20{,}2°$ (1,636 g in Äther, 10 ccm; $\alpha_D = + 3° 18'$).

3. *Oxim und Semicarbazon des Verbanons.* Vom Oxim des Dihydro-d-verbenons erwähnten Blumann und Zeitschel nur, daß es unscheinbare Blättchen (aus Leichtbenzin) vom Schmelzp. 77—78° bilde. Wir erhielten es in über 1 cm langen, klaren scharfkantigen Krystallen (Rhomboedern) vom Schmelzp. 88°, als wir das d-Verbanon mit einem geringen Überschuß alkoholischer Hydroxylaminlösung 1 Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzten, den Alkohol abdestillierten und die nach einigem Stehen in der Kälte gebildete Krystallmasse durch Absaugen und Umkrystallisieren aus verdünntem Methylakohol von hellbraunem Öl befreiten. Die Mutterlaugen gaben bei der Vakuumdestillation zunächst Verbanon vom Siedep.$_{35}$ 118—120°, dann weitere Mengen Oxim vom Siedep.$_{35}$ 148—160°, das gleich erstarrte.

Das optische Drehungsvermögen erleidet bei der Vakuumdestillation eine Einbuße: vorher $[\alpha]_D = - 30{,}5°$ (1,000 g Oxim in Äther, 10 ccm, − 3° 3'), nachher − 23,76° (1,3820 g, − 3° 17'). Der Schmelzpunkt des Pinocamphon-oxims liegt ebenfalls bei 87°, wurde aber durch Zumischung des Verban-oxims auf 60—70° herabgedrückt.

0,1508 g Subst.: 0,3954 g CO_2, 0,1390 g H_2O. — 0,1762 g Subst.: 13,2 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{10}H_{17}ON$	Ber. C 71,79	H 10,25	N 8,38
	Gef. „ 71,51	„ 10,31	„ 8,55.

Digitized by Google

Das Chlorhydrat des Verban-oxims fiel als Gewirre feiner weißer Nädelchen aus, als trockner Chlorwasserstoff in die absolut ätherische Lösung des Oxims geleitet wurde. Unter dem Mikroskop zeigten sich gut ausgebildete Prismen. Rasch erhitzt schmolz es bei 142°, langsam bei 131°.

Das Semicarbazon des Verbanons bildete sich rasch und reichlich in methylalkoholisch-wäßriger Lösung. Aus heißem Alkohol kam es beim Erkalten in Kryställchen heraus, die unter dem Mikroskop in Spießen, meist zu Büscheln angeordnet, erschienen. Bei 230° zersetzten sie sich unter Bräunung, bei langsamem Erhitzen schon vorher.

0,1536 g Subst.: 0,3568 g CO_2, 0,1296 g H_2O. — 0,0638 g Subst.: 11,2 ccm N (14°, 741 mm).

$C_{11}H_{19}ON_3$	Ber. C 63,10	H 9,16	N 20,06
	Gef. „ 63,35	„ 9,44	„ 20,36.

4. *Verbanitril aus Verban-oxim.* Schwefelsäure verschiedener Konzentration (1 : 5, 1 : 2) regenerierte aus Verban-oxim lediglich das Keton und auch stärkere Schwefelsäure (1 : 1) bewirkt erst nach einigem Kochen, dem Geruch nach, geringe Nitrilbildung. Selbst kurzes Erwärmen mit konz. Schwefelsäure ließ einen Teil des Oxims unangegriffen. Da schmelzendes Verban-oxim mit Phosphorpentoxyd hauptsächlich zu einer dunkelbraunen Masse zusammenschmorte, so wurde die heftige Reaktion durch Zugabe trockenen Benzols gemildert. Wasserdampf entführte dem Reaktionsprodukt gelbliches Öl, das zu einem kleinen Teil an Semicarbazid ging (Verbanon) und im übrigen erst von 230—236° siedete. Das Destillat war wasserhell, roch süßlich wie Campho- und Fenchonitril, wurde aber an der Luft bald braun, und machte nur 0,5 g aus 5 g Oxim aus.

5. *Verbanylamin aus Verban-oxim.* a) Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol. 15 g Oxim wurden in 150—200 ccm absolutem Alkohol gelöst und durch allmähliche Zugabe von 15 g Natrium unter Erwärmen auf dem Wasserbade reduziert. Wasserdampf trieb nach dem Alkohol die Base als Öl über. Sie wurde in Äther aufgenommen, durch verdünnte Schwefelsäure in wäßrige Lösung gebracht und so durch Ausäthern von nicht basischen Nebenprodukten gereinigt, durch Alkali wieder in Freiheit gesetzt und in Äther mit Stangenkali getrocknet. Der alkoholische Vorlauf ergab beim Eindampfen mit wäßriger Oxalsäure und Zerlegen des Oxalats mit Kali auch noch eine beträchtliche Menge Amin. Gesamte Ausbeute 85 Proc. Siedep.$_{15}$ 108—109°.

$d_{20} = 0{,}920$, $n_D^{20} = 1{,}48255$, M.-R. gef. 47,51, auf $C_{10}H_{19}N$ prim. Amin, Vierring (0,4) ber. 47,80. $\alpha_D = +\ 9°\ 53'$; $[\alpha]_D = +\ 10{,}74°$.

Digitized by Google

Das wasserhelle Destillat roch stark nach Amin und zog aus der Luft begierig Kohlensäure an.

b) Durch Reduktion mit Aluminiumamalgam und feuchtem Äther. Grobes Aluminiumpulver wurde mit Natronlauge angeätzt, mit Sublimatlösung amalgamiert, ausgewaschen und mit der ätherischen Lösung des Oxims unter vorsichtigem, langsamem Zutropfen von Wasser auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, bis nach 6—8 Stunden das Amalgam verbraucht war. Die Ausbeute an reinem Amin betrug nur 35 Proc. $\alpha_D = +5{,}21^0$. Im neutralen Teil des Reaktionsproduktes war noch viel unverändertes Oxim.

c) Durch katalytische Hydrierung. Weit besseren Erfolg hatte die Hydrierung des Oxims in der doppelten Menge reinen Eisessigs (von Merck) mit Platinmohr. Die Absorption war stetig, bis nach einigen Stunden, bei größeren Mengen (18 g Oxim, 0,2 g Platin) nach einigen Tagen, mit dem Verbrauch von 2 Mol. Wasserstoff auf 1 Mol. Oxim das Ende erreicht war. Das Filtrat des Enteninhalts wurde mit Natronlauge im Überschuß versetzt und mit Wasserdampf behandelt.

Im neutralen Anteil des Destillats fand sich etwas flüssiges Verbanol vom Siedep.$_{15}$ 104°, $d_4^{20} = 0{,}9480$, $n_D^{20} = 1{,}47780$, M.-R. gef. 46,01, auf $C_{10}H_{18}O'$ Vierring ber. 45,90.

Das in vorher beschriebener Weise gereinigte Amin machte 90 Proc. der theoretisch möglichen Menge aus.

Aus dem Chlorhydrat regeneriert, zeigte es Siedep.$_{20}$ 113—114°, Siedep.$_{750}$ 211°, $d_4^{20} = 0{,}9184$, $n_D^{20} = 1{,}48125$, M.-R. gef. 47,48, ber. (vgl. oben) 47,80.

0,1151 g Subst.: 0,3321 g CO_2, 0,1281 g H_2O. — 0,1378 g Subst.: 11,15 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{10}N_{19}N$	Ber. C 78,35	H 12,51	N 9,14
	Gef. „ 78,69	„ 12,45	„ 9,36.

Das Verbanylamin-chlorhydrat fiel beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut ätherische Lösung der Base in Form filzartig vereinigter weißer Nädelchen aus. Zersetzungsp. 245—250°. — Das *Nitrat* erhielten wir als dichten Niederschlag, als wir in das Amin verdünnte Salpetersäure gossen. In heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, unter dem Mikroskop dünne Prismen. Bei 200° Zersetzung, bei 220° Verkohlung. — Das *Oxalat* entstand aus dem Amin mit wäßriger Oxalsäure als weißer Krystallbrei. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zarte verfilzte Nädelchen, unter dem Mikroskop schöne Prismen mit abgeschrägten Enden. Sie schmolzen, langsam erhitzt, bei 131°, sonst etwas höher.

Digitized by Google

6. *o-Menthenon und o-Menthanon.* Starke Mineralsäuren greifen das Verbanon schon bei gewöhnlicher Temperatur an und verharzen es. Als aber 5 g d-Verbanon mit 100 ccm 12-proc. Salzsäure oder 20-proc. Schwefelsäure unter Rückfluß 5 Stunden gekocht wurden, bis der Verbanongeruch verschwunden war, ließ sich mit Wasserdampf ein gelbliches Öl von schwachem Pfefferminzgeruch, der an Pulegon erinnerte, übertreiben, während allerdings als Harz das halbe Gewicht des angewandten Ketons im Rückstand blieb.

Unter gewöhnlichem Druck destilliert, zeigten die Fraktionen des flüchtigen Öls:

	Siedep. 760	d_4^{20}	n_D^{20}	Molekular-Refraktion gef.	ber.
I	232—237°	0,9420	1,48610	46,37	45,722
II	237—247	0,9476	1,49042	46,45	auf $C_{10}H_{16}O$ ⌐ mit Konjugation (0,83)
III	247—250	0,9510	1,49297	46,49	46,552 [1])

Das Aufspaltungsprodukt des Verbanons ist als ein o-Menthenon anzusehen; der Siedepunkt der Hauptfraktion liegt um 20° höher als der des Callenbachschen, von W. Dieckmann strukturell aufgeklärten Δ^1-o-Menthenon-3, übertrifft auch die aller p-Menthenone-3 und erreicht den extremen Wert (244°) des von E. Knoevenagel aufgebauten Δ^6-m-Menthenon-5, das hier aber als m-Menthanderivat wegen der Struktur des Verbanons nicht in Betracht kommen kann.

Frakt. II und III bildeten rasch kryst. Semicarbazon vom Schmelzp. 188°. Ein aus Frakt. I langsam gebildetes schmolz schon bei 172°.

0,1899 g der Fraktion II: 0,5481 g CO_2, 0,1769 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O$	Ber. C 78,88	H 10,60
	Gef. „ 78,72	„ 10,43.

In einem anderen Versuch wurde das Keton über das Semicarbazon gereinigt; es zeigte dann:

Siedep.$_{22}$ 120—123°;
$d_4^{20} = 0{,}9460$; $n_D^{20} = 1{,}49127$; M.-R. 46,60.

[1]) Nach der Literatur ist für die p-Menthenone-3 die Mol.-Refr. ebenfalls zu 46,5—46,7 gefunden worden; ausgenommen ist Isopulegon mit 45,8, und dieses unterscheidet sich von den anderen durch die nichtkonjugierte Lage seiner Äthylen- zur Sauerstoff-Doppelbindung.

Digitized by Google

3 g dieses Präparates nahmen in Mischung mit 5 ccm Methylalkohol unter der Wirkung von Palladium-Tierkohle in 5 Stunden 500 ccm Wasserstoff (13,5°, 739 mm) auf. Das entspricht einer Äthylenbindung in der Molekel (442 ccm, 0°,760 mm). Das gesättigte Keton roch ebenfalls pfefferminzartig. Seine Konstanten finden sich in der nachstehenden Tabelle (S. 42).

Diese Tabelle bestätigt die von O. Wallach[1]) an einfacheren Ketonen abgeleitete Regel, daß der Siedepunkt isomerer gesättigter Ringketone bei möglichster Nahestellung der schwersten Substituenten zum Sauerstoff am niedrigsten, bei möglichster Fernstellung am höchsten liegt.

Das *Semicarbazon* des Menthanons entstand in wäßrig-methylalkoholischer Lösung rasch, schmolz nach Umkrystallisation scharf bei 177° und erschien unter dem Mikroskop in bündelförmig angeordneten Spießen.

0,0851 g Subst.: 0,1959 g CO_2, 0,0780 g H_2O. — 0,0536 g Subst.: 9,6 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{11}H_{21}ON_3$	Ber.	C 62,50	H 10,02	N 19,90
	Gef.	„ 62,78	„ 10,26	„ 20,59.

7. *Reduktion des Verbanons nach Clemmensen.* 15 g d-Verbanon wurden mit 150 g frisch amalgamiertem granuliertem Zink und 400 ccm 12-proc. Salzsäure auf dem Sandbade unter Rückfluß lebhaft gekocht. Nach 18 Stunden war der Verbanongeruch verschwunden. Das braune Öl ergab, für sich und zweimal über Natrium destilliert, etwa 8 g wasserklaren, leichtbeweglichen Kohlenwasserstoff vom Siedep.$_{752}$ 169—170°.

$d_4^{20} = 0{,}8297$, $n_D^{20} = 1{,}45649$, M.-R. gef. 45,961, auf $C_{10}H_{20}$ ber. 46,178.

$\alpha_D = +12°\,21'$; $[\alpha]_D = +14{,}9°$.

0,0676 g Subst.: 0,2122 g CO_2, 0,0850 g H_2O.

$C_{10}H_{20}$	Ber.	C 85,62	H 14,38
	Gef.	„ 85,61	„ 14,02.

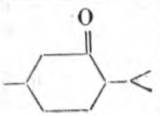
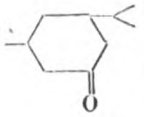
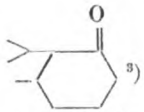
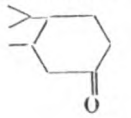
(Zum Vergleich: o-Menthan aus synthetischem o-Cymol mit Nickel bei 180° nach P. Sabatier und M. Murat[2]):

Siedep. 171° (corr.), $d_4^{20} = 0.8135$, $n_D^{21} = 1.447$, M.-R. gef. 45.96, inaktiv.)

---

[1]) A. **397**, 181 (1911). Vgl. auch K. v. Auwers, A. **410**, 323 (1915).
[2]) C. r. **156**, 184 = C. 1913, I, 919, A. ch. [9] **4**, 274 (1915).

Digitized by Google

Formel	Namen und Herkunft	$[\alpha]_D$	Siedep.	d	n_D	Mol.-Refr.	Schmelzp. des Semicarbazons	nach
	l-Menthon aus kryst. natürl. Menthol mit Chromsäure	− 28,18°	207°	0,8960 (20°/20°)	1,4525 (12°)	46,41	184° (aktiv)	E. Beckmann, A. **250**, 322 (1889), B. **42**, 846 (1909)
	d-Isomenthon aus Hedeoma pulegioides	+ 48,6	209—210	0,8961 (20°/20°)	—	—	125—126	M. Barrowcliff, Soc. **91**, 882 (1907)
	i-Menthon durch Hydrierung von Δ^1-Menthenon-3 [1]	0	210	0,8975	1,4521	46,29	212 (inaktiv)	O. Wallach und F. Henjes, A. **397**, 218 (1913)
	m-Menthanon-5 oder s-Menthon aus synthet. Menthenon	0	222 (korr.)	0,9040 (18°/4°)	1,45359 (18°)	45,98	176—177	E. Knoevenagel u. G. Wiedermann, A. **297**, 172 (1897) [2]
 vermutlich	o-Menthanon-3 durch Hydrierung von Callenbachs synth. Menthenon	0	204	—	—	—	204—205 194	A. Kötz und E. Anger, B. **44**, 466 (1911) F. Mähnert, Diss Göttingen 1913
	o-Menthanon-5 durch Hydrierung des Menthenons aus d-Verbanon	+ 9,9 in Äther (0,825 g, 10 ccm, + 0° 49′)	226—228 (741 mm)	0,9141 (20°/4°)	1,4600 (20°)	46,185 ber. 46,189	177 scharf	eigenen Versuchen

[1]) Die vielen anderen in der Literatur noch beschriebenen p-Menthone haben ähnliche Daten. Ausnahmen: p-Menthon aus Hydrobrompulegon von C. Martine, A. ch. [8] **3**, 49 (1904) mit $d_{14} = 0{,}9178$ und d-Isomenthon aus Menthylamin von E. Beckmann u. E. Müller, B. **42**, 846 (1909), mit $[\alpha]_D = + 93{,}2°$.

[2]) Vgl. O. Wallach u. H. Schlubach, A. **397**, 210 (1913).

[3]) Formel nach W. Dieckmann, B. **45**, 2697 (1912).

Digitized by Google

Das zum Vergleich aus p-Cymol (Kahlbaum) durch Hydrierung mit Platinmohr in Eisessig dargestellte, mit Nitriergemisch und durch Destillation über Natrium gereinigte p.-Menthan hatte folgende Konstanten:

Siedep.$_{747}$ 169°, $d_4^{15°} = 0{,}8039$, $n_D^{15°} = 1{,}44187$, M.-R. gef. 46,12, auf $C_{10}H_{20}$ ber. 46,18.

8. *Isonitrosoverbanon und seine Umwandlungsprodukte.* a) Darstellung. Die Nitrosierung des Verbanons gelingt leicht auch unter Umständen, unter denen die Ausbeute an Isonitroso-campher sehr wenig befriedigt. Zu 10 g d-Verbanon in 50 ccm trocknem Äther und 1,5 g Natriumdraht wurden unter Umschwenken des Kolbens in Eiswasser allmählich 7,5 g Isoamylnitrit gegeben. Frisch bereitetes Äthylnitrit[1]) tat dieselben Dienste. Auch konnte statt des Natriums Natriumamid verwendet werden, wenn die Verbanonlösung mit diesem erwärmt wurde, bis die Hauptmenge Ammoniak entwichen war. Die Mischung blieb einige Stunden in der Kälte stehen, wurde dann mit Eiswasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Auf Zusatz verdünnter Essigsäure zur wäßrigen alkalischen Lösung fiel das Isonitroso-verbanon als schwach gelbe krystallinische Masse aus, und zwar gewöhnlich zu rund 50 Proc. der theoretisch möglichen Menge. Es löste sich leicht in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Benzol und wenig in Ligroin. Aus Benzol erhielten wir mehrere Zentimeter lange, schwach gelbe Prismen, aus langsam verdunstender Ligroinlösung (Siedep. 95°) sechseckige Tafeln. Mehrfaches Umkrystallisieren, am besten aus Benzol, erhöhte den Schmelzpunkt auf 139—140°. Hydrolysierende Mittel führten leicht Umlagerungen herbei, infolge deren der Schmelzpunkt sank. Aber auch beim bloßen Aufbewahren erwies sich ein reines Präparat als unbeständig; vorher schmolz es bei 140°, nach einem Jahr schon bei 118°.

0,0898 g Subst.: 0,2174 g CO_2, 0,0702 g H_2O. — 0,0911 g Subst.: 6,3 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{10}H_{15}O_2N$	Ber. C 66,25	H 8,35	N 7,73
	Gef. „ 66,02	„ 8,74	„ 7,93.

Zur Gewinnung des dem Campherchinon entsprechenden 1,2-Diketons wurde das Isonitroso-verbanon in Eisessig mit nascierender salpetriger

[1]) O. Wallach, Terpene und Campher, 2. Aufl., S. 70 (1914).

Digitized by Google

Säure[1]), für sich mit Isoamylnitrit[2]), mit Natriumbisulfit[3]), mit 33-proc. Formaldehydlösung und konz. Salzsäure[4]) umgesetzt, doch blieb das Material entweder unverändert oder es verwandelte sich in das gleich zu beschreibende Monamid vom Schmelzp. 120° oder es verharzte.[5])

b) Umlagerung. Als das Isonitroso-verbanon oder sein Natriumsalz (Lösung in wenig Natronlauge) mit der gleichen Menge Essigsäure-anhydrid erhitzt wurde, verwandelte es sich in eine farblose Verbindung, die sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther löste, aus Äther mit Petroläther in durchsichtigen, rechteckigen Täfelchen krystallisierte und bei 96° schmolz. Zum Unterschied von Isonitroso-keton wurde sie von Natronlauge verhältnismäßig schwer und ohne Färbung aufgenommen. Sie erwies sich als isomer mit dem Isonitroso-keton und wurde als Imid der „Pinocamphersäure" angesprochen.

0,0996 g Subst.: 0,2410 g CO_2, 0,0742 g H_2O. — 0,0994 g Subst.) 6,6 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{10}H_{15}O_2N$	Ber. C 66,25	H 8,35	N 7,73
	Gef. „ 65,99	„ 8,34	„ 7,60.

c) Hydrolyse. Isonitroso-verbanon sowohl wie das eben beschriebene Imid wurden eine Zeit lang mit Natronlauge erwärmt. Verdünnte Salzsäure fällte danach aus beiden Lösungen einen weißen Stoff, der aus Äther mit etwas Petroläther in schönen farblosen Prismen krystallisierte und bei 120°, langsam erhitzt bei 113—117°, unter Gasentwicklung schmolz. Er löste sich in verdünnter Natronlauge und Sodalösung leicht auf.

3,776 mg Subst.: 8,364 mg CO_2, 2,900 mg H_2O. — I. 2,911 mg Subst.: 0,192 ccm N (23°, 746 mm).[6]) — II. 0,2007 g Subst.: 12,1 ccm N (14°, 758 mm).

$C_{10}H_{17}O_3N$	Ber. C 60,26	H 8,61	N 7,04
	Gef. „ 60,41	„ 8,59	„ I 7,41, II 7,15.

Die leichte Bildungsweise dieses Monamids erklärt, daß es

---

[1]) Vgl. L. Claisen u. O. Manasse, A. 274, 84 (1893).

[2]) Vgl. O. Manasse, B. 21, 2176 (1888).

[3]) Vgl. H. v. Pechmann, B. 20, 3163 (1887).

[4]) Vgl. W. H. Perkin, W. M. Roberts u. R. Robinson, Soc. 101, 232 (1912); J. v. Braun, B. 46, 3041 (1913); A. Kötz, E. Nussbaum u. E. Takens, J. pr. [2] 90, 357 (1914).

[5]) Näheres vgl. Diss. P. Schumm, Göttingen 1922, S. 84.

[6]) Die Mikroanalysen (und Kontrollbestimmungen) nach Pregl verdanken wir Herrn cand. chem. H. Schiele.

Digitized by Google

statt des Isonitrosoverbanons herauskommt, wenn man bei dessen Darstellung nicht die nötige Vorsicht übt.

Erhitzt man das Monamid kurze Zeit mit Essigsäure-anhydrid, so bildet sich das Imid vom Schmelzp. 96° zurück.

Mit alkoholischem Kali kann man es stundenlang kochen, ohne daß sich Abspaltung von Ammoniak oder sonstige Umwandlung feststellen ließe.

9. *Tertiäres Methylverbanol, dessen Chromsäureester und Homoverbanen (Homopinen).* In der für Fenchon und Campher erprobten Weise[1]) wurden 15 g d-Verbanon mit dem Reaktionsprodukt von 2,5 g Magnesium, 15 g Methyljodid und etwa 80 ccm trocknem Äther umgesetzt. Es schieden sich geringe Mengen einer weißen krystallinischen Verbindung aus. Mit Eiswasser wurde zerlegt und ohne weiteres mit Wasserdampf Äther und Öl übergetrieben. Der Geruch des Öls erinnerte an Methylfenchol und entfernt an Pfefferminz. Die Fraktionen erstarrten bald strahlig krystallinisch. Auf Tonscherben abgepreßt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, bildete das *Methylverbanol* schmale Prismen vom Schmelzp. 87°. Aus dem Vorlauf und Tonscherbenextrakt ließ sich durch Vakuumdestillation (Siedep.$_{30}$ 125—127°) noch mehr farbloses Öl gewinnen, das in der Kälte ebenfalls erstarrte.

0,1601 g Subst.: 0,4616 g CO_2, 0,1741 g H_2O.

$C_{11}H_{20}O$	Ber. C 78,56	H 12,00
	Gef. „ 78,63	„ 12,17.

Eine Probe dieses Methylverbanols wurde in leicht siedendem Petroläther gelöst und kurze Zeit mit festem Chromtrioxyd geschüttelt. Die abgegossene und rasch eingedunstete Lösung hinterließ den *Chromsäure-ester* als braunrotes Öl, das bald krystallinisch erstarrte und recht lichtempfindlich war.

Methylverbanol spaltete schon bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Wasser ab. Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs gibt man zweckmäßig etwas Oxalsäure zu und wiederholt die Destillation, bis der Geruch des Methylverbanols verschwunden ist. Über Natrium rektifiziert, war das *Homoverbanen* eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit.

[1]) H. Wienhaus, Diss. Göttingen, 1907.

Digitized by Google

Siedep.$_{748}$ 184—188°, d_4^{20} = 0,8538, n_D^{20} = 1,47144, M.-R. gef. 49,19, auf $C_{11}H_{18}|^{=}$ Vierring (0,4) ber. 48,53.

10. *Einwirkung von Natriumamid und Kohlendioxyd.* Wir erhitzten 7,5 g d-Verbanon in 50 ccm absolutem Äther mit 2 g gepulvertem Natriumamid unter Rückfluß. Die Luft wurde durch zugeleiteten Wasserstoff ferngehalten und der mit dem Ammoniak entwichene Äther von Zeit zu Zeit ersetzt. Der öfter umgeschüttelte Kolbeninhalt verwandelte sich schließlich in einen zähen Brei. Als dann mehr Äther zugegeben und ausgiebig trocknes Kohlendioxyd eingeleitet wurde, fiel ein weißgraues Produkt aus. Es ergab, in üblicher Weise verarbeitet, an saurem Anteil nur wenig braunes Harz, an neutralem aber viel Öl, das unter 18 mm Druck bei 107° konstant siedete, rein nach Verbanon roch und auch ein Semicarbazon vom Schmelzp. 238° gab. Das Keton war also aus dem Salz zurückgebildet worden.

Unter den gleichen Bedingungen lieferten uns 7,5 g inaktiver Campher 1,6 g inaktive Camphocarbonsäure.

V. Versuche mit rohem d-Verbenol.

1. *Fraktionierte Destillation.* Zur Gewinnung reinen d-Verbenols destillierten wir den nicht an Sulfit gegangenen Hauptteil der Verbenonfraktion aus griechischem Terpentinöl von der Firma A. Deppe Söhne. Der Vorlauf bestand aus Wasser, der Rückstand aus etwas Harz.

Fraktion	Siedepunkt bis	d_{20}	α_D
I	130° (17 mm)	0,955	+ 30° 1′
II	120° (14 mm)	0,963	+ 35° 36′
III	125° (14 mm)	0,968	+ 42° 10′
IV	150° (17 mm)	0,971	+ 45° 13′

Die hellgelben dickflüssigen Öle erstarrten in Winterkälte nicht.

2. *Katalytische Hydrierung.* 150 g Rohverbenol (d_{15} = 0,973, α_D = + 85° 50′) wurden mit 50 ccm Methylalkohol verdünnt und mit Palladium-Tierkohle hydriert. Die Wasserstoffabsorption war anfangs sehr träge, selbst unter 80 Atm. Druck, auch nach Vorreduktion mit Natrium und Alkohol. Sie belebte sich erst (zu 800 ccm in der Stunde), als portionsweise im ganzen 1,5 g Palladium auf Tierkohle (aus Chlorürlösung niedergeschlagen) zugegeben waren.

Gesamtabsorption 23,9 l (14°, 750 mm), dementsprechend ungefähr 1 H_2 auf 1 $C_{10}H_{15}OH|^{=}$.

Der Enteninhalt wurde filtriert und destilliert.

I. Siedep.$_{22}$ bis 100°, etwa 10 g. — II. Siedep.$_{36}$ bis 108°, etwa 100 g. III. Siedep.$_{34}$ 107—109°, etwa 35 g.

Eine Mittelfraktion aus II zeigte Siedep.$_{20}$ 102°.

Digitized by Google

$d_{20} = 0{,}940$, $n_D^{20} = 1{,}47018$, M.-R. gef. 45,77, auf $C_{10}H_{15}C'$ Vierring (0,4) ber. 45,90.

$$\alpha_D = +22^0\,57'; \quad [\alpha]_D = +24{,}41^0.$$

Der Geruch des farblosen Öles war angenehm erfrischend. Es wurde auf Impfen auch in strenger Winterkälte (— 25°) nicht fest. Permanganatlösung griff es erst nach kurzer Zeit an.

0,1594 g Subst.: 0,4544 g CO_2, 0,1644 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O$	Ber. C 77,85	H 11,71
	Gef. „ 77,75	„ 11,54.

Unter Atmosphärendruck ging dieses Rohverbanol zur Hauptsache zwischen 210 und 220° über, doch bildete sich ein Vorlauf von 174—180° (Kohlenwasserstoff durch Wasserabspaltung).

VI. Versuche mit Verbanol.

Oxydation. In Eisessig mit Chromsäure (1,8 g) oxydiert, ergaben 3 g Rohverbanol 1,5 g Keton, das sich durch sein Oxim und Semicarbazon als Verbanon erwies und

$$[\alpha]_D = +34{,}32^0 \text{ (1,0343 g in Äther, 10 ccm, } +3^0\,33')$$

zeigte.

Xanthogenate und ihre Spaltung. Beim Erhitzen von 15 g festem Verbanol (Schmelzp. 57—58°) in 12 g Toluol mit 2,4 g Natrium blieb etwas Metall unangegriffen. Die abgegossene Lösung wurde mit 60 ccm trocknem Äther verdünnt, portionsweise unter Kühlung mit 9 g Schwefelkohlenstoff, dann 14,5 g Methyljodid versetzt, 4 Stunden unter Rückfluß erwärmt und mit Wasser zerlegt. Der erhaltene Methylester der Verbanylxanthogensäure schien sich schon bei Vakuumdestillation (Siedep.$_{23}$ 100—110°) teilweise zu zersetzen. Er wurde trocken destilliert und lieferte (neben Produkten stärkerer Zersetzung) ein gelbes Öl, das von 140—190° überging und nach wiederholter Rektifikation über Natrium einen farblosen, leicht beweglichen Kohlenwasserstoff (2,4 g) ergab.

Ebenso wurden 30 g des flüssigen Rohverbanols (Siedep.$_{20}$ 102°, $\alpha_D = +22^0\,57'$) umgesetzt. Die Reaktion erfolgte hier noch schwieriger, das Xanthogenat war zersetzlicher und der Kohlenwasserstoff weniger einheitlich.

Das *Pinen* aus dem festen Verbanol zeigte Siedep.$_{758}$ 156—157°, $d_4^{19} = 0{,}8604$, $n_D^{20} = 1{,}46672$, M.-R. gef. 43,75, auf $C_{10}H_{16}$ Vierring ber. 43,911, $[\alpha]_D = -6{,}22^0$ (1,6872 g in Äther, 10 ccm, $-1^0\,3'$).

Digitized by Google

Der aus dem flüssigen Alkohol gewonnene Kohlenwasserstoff war ähnlich bis auf das Drehungsvermögen: Siedep.$_{748}$ 156—159°, d_4^{20} = 0,8535, n_D^{20} = 1,46434, M.-R. gef. 44,035, $[\alpha]_D$ = + 8,35° (1,4364 g, + 1 °12′).

Dieses Präparat verwandelte sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff nur in ein rötliches dickes Öl, während im Parallelversuch unter gleichen Umständen[1]) α-Pinen aus griechischem Terpentinöl in festes Pinen-chlorhydrat überging.

1,6 g Pinen aus festem und 1,4 g aus flüssigem Verbanol wurden mit 3,8 bzw. 3,3 g Kaliumpermanganat in 4-proc. wäßriger Lösung oxydiert.[2]) Die entstandenen Säuren gaben kein schwer lösliches Semicarbazon. Im Parallelversuch entstand aus 20 g α-Pinen des griechischen Terpentinöls 2,3 g Pinonsäure, deren Semicarbazon bei 203—206° schmolz. Danach ist das Verbanol in ein Pinen übergegangen, dessen Äthylenbindung anders liegt als in dem natürlichen α-Pinen. Über Versuche, diesen Kohlenwasserstoff (δ-Pinen) auf anderem Wege zu gewinnen und seiner Struktur nach aufzuklären, wird später zu berichten sein.

Über die Umsetzungen des Chloraceton-2,4-dinitro-phenylhydrazons;

von *C. Bülow* und *F. Seidel.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 16. Juni 1924.)

Nachdem bereits Curtius das *Aceton-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]*[3]) dargestellt hat, benutzten C. Bülow und H. Weitemeyer[4]) die besondere Schwerlöslichkeit dieses Kondensations-

---

[1]) Nach O. Wallach, A. 239, 4 (1887).

[2]) Nach F. Tiemann u. F. W. Semmler, B. 28, 1344 (1895); A. Baeyer, B. 29, 22 (1896).

[3]) Curtius und Dedichen, J. f. pr. Ch. 50, 266 (1894).

[4]) Noch nicht veröffentlicht.

Digitized by Google

produktes zu einem sicheren und scharfen Nachweis minimaler Mengen von Aceton. Diese Reaktion hat den Vorteil, daß sie sich in salzsaurer Lösung vollzieht und insbesondere für die Prüfung von Harn — selbst durch Phosphate getrübtem — einwandfrei anwenden läßt.

Im folgenden haben wir die Kondensation des *2,4-Dinitro-phenylhydrazins*[1]) auf das *Mono-chlor-aceton* ausgedehnt, wobei die auffallende Beobachtung gemacht wurde, daß unter bestimmten Bedingungen zunächst *nur die Ketogruppe* in Reaktion tritt, daß *dann* indessen das Chloratom des $[2\text{-}4\text{-}(NO_2)_2.C_6H_3.N_2H] = C.(CH_3).CH_2Cl$*, wie aus Nachstehendem ersichtlich wird, einen höheren Grad von Reaktionsfähigkeit besitzt.

1,0 g *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* werden in der Mischung von 12 ccm Alkohol und 1,5 g konz. *Salzsäure* am Rückflußkühler gelöst. Zu der noch heißen Lösung gibt man langsam 0,5 g *Chlor-aceton*. Nach dem Erkalten wird das schwer lösliche Kondensationsprodukt abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und bei 50—60° getrocknet. Rohausbeute 1,25 g vom Schmelzpunkt 118—120°, aus Alkohol umkrystallisiert erhält man gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 124—125,5°.

Das *Mono-chlor-aceton-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]* ist schon in der Kälte zerfließend leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform; gut löst es sich in Eisessig und Äther, schwer in Petroläther. Pyridin nimmt es mit *roter* Farbe auf, die durch Zusatz von Salzsäure *gelb* wird. Konz. Schwefelsäure löst ihn *zart-gelb*, Alkalien — namentlich bei Zusatz von Alkohol — *carminrot*.

0,1230 g Subst.: 0,1776 g CO_2, 0,0384 g H_2O. — 0,1374 g Subst.: 0,1997 g CO_2, 0,0431 g H_2O. — 0,1298 g Subst.: 23,0 ccm N (14°, 733 mm). — 0,1954 g Subst.: 0,1012 g AgCl. — 0,1428 g Subst.: 0,0764 g AgCl.

---

[1]) Curtius und Dedichen, J. f. pr. Ch. **50**, 257 (1894).

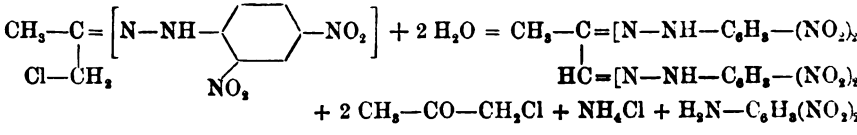
Die Methode zur Darstellung des 2,4-Dinitro-phenylhydrazins haben haben wir mit wesentlichem Vorteil dahin abgeändert: 16,0 g 1-Chlor-2,4-dinitro-benzol werden am Rückflußkühler unter Erwärmen in 75 ccm gewöhnlichen Alkohol gelöst. Die klare Lösung wird mit 8,0 g Hydrazin — in 15 ccm Alkohol gelöst — langsam vermischt. Dann wird noch 30 Minuten zum Sieden erhitzt, erkalten gelassen, abgesaugt und mit sehr viel Wasser auf der Nutsche gewaschen und im Trockenschrank (100°) getrocknet. Der Rohkörper (14,6 g) ist fast analysenrein, Schmelzp. 198°, Literaturwert 198°.

Da die Darstellung *zwei* Moleküle Diamid erfordert, wurde versucht unter Anwendung von einem Molekül Hydrazin direkt das salzsaure 2,4-Dinitro-phenylhydrazin zu erhalten. Das hat sich nicht bewährt, da insbesondere die Löslichkeit des salzsauren Salzes zu groß ist.

Digitized by Google

$C_9H_9O_4N_4Cl$ (272,57)				
Ber. C 39,62	H 3,32	N 20,56	Cl 13,01	
Gef. „ 39,39, 39,65	„ 3,49, 3,51	„ 20,33	„ 12,81, 13,24.	

Das *Phenylhydrazon* zeigt die sehr *bemerkenswerte und höchst auffallende* Eigenschaft bei längerem Sieden in alkoholischer Lösung sich in das entsprechende *Osazon* umzulagern. Die Bildungsgleichung läßt erkennen, daß die Ausbeute nur gering sein kann.

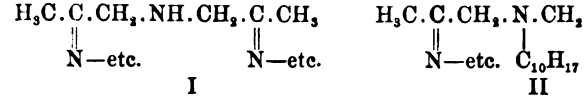


1,0 g Substanz werden in 50 ccm Alkohol 13 Stunden im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten hatte sich neben einer spärlichen Menge des Ausgangsmaterials eine dunklere, rote Substanz ausgeschieden. Zur Entfernung des „Phenylhydrazons" wurden weitere 50 ccm Alkohol hinzugefügt, nochmals 15 Minuten zum Sieden erwärmt, heiß filtriert und der Rückstand getrocknet: 0,15 g, Schmelzp. 297°, aus Pyridin umkrystallisiert: Schmelzpunkt 298°.

Der Körper ist stark elektrisch, kaum löslich in Äther und Alkohol, sehr schwer in Aceton, Chloroform und Benzol, besser in Eisessig und noch leichter in Pyridin. Konz. Schwefelsäure nimmt ihn mit gelbbrauner, Natronlauge mit tief blauer Farbe auf.

Die Mischprobe mit synthetischem Osazon (Schmelzp. 297°, siehe weiter unten!) ergab Schmelzp. 297°.

In dem *Chlor-aceton-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]* ist das aliphatisch gebundene Cl-Atom, besonders reaktionsfähig. Wir haben zunächst die Einwirkung von *Aminen* studiert. Während Chlor-aceton mit Ammoniak sich zu Amido-aceton[1]) umsetzt, vereinigen sich in diesem Falle *zwei* einwertige Reste des Dinitro-phenylhydrazons unter Austritt von *2 Molekülen Salzsäure* zu Körper I.



I II

[1]) Cloëz, Ann. chim. phys. [6] **9**, 159 (1886). — S. Gabriel und G. Pinkus, B. **26**, 2198 (1893).

Digitized by Google

0,5 g *Chlor-aceton-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]* bleiben mit 15 ccm konzentriert ammoniakalischem Alkohol 4 Tage im verschlossenen Erlenmeyerkölbchen stehen. Bald nach dem Zusammengeben der reagierenden Mengen beobachtet man eine Verdunkelung der ungelösten Substanz. Zum Schluß ist abzusaugen, mit Alkohol zu waschen und zu trocknen. Rohausbeute 0,5 g Schmelzp. 183—185°. Zur weiteren Reinigung kocht man den neuen Körper zweimal mit je 40 ccm Alkohol aus (Heißwassertrichter!): Schmelzp. 215° unscharf unter Zersetzung.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, auffallend schwer löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Ligroin. Kaltes Pyridin löst sie sofort mit tiefroter Farbe, beim Erwärmen erfolgt augenblicklich Farbaufhellung nach Gelb. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte mit gelber Farbe, in der Hitze burgunderrot.

0,0983 g Subst.: 0,1597 g CO_2, 0,0377 g H_2O. — 0,1625 g Subst.: 36,8 ccm N (17°, 729 mm).

$C_{10}H_{10}O_8N_8$ (489,24)	Ber.	C 44,15	H 3,91	N 25,77
	Gef.	„ 44,32	„ 4,29	„ 25,57.

Die Einwirkung von *Methylamin* auf das „Dinitro-phenylhydrazon" führt zur entsprechenden methylsubstituierten Verbindung.

1,35 g feinst verriebenes Chlor-aceton-[2,4-dinitro-phenylhydrazon] (= 1 Mol) werden in 10 ccm Alkohol suspendiert und mit 1,8 g einer 33-proc. Methylaminlösung (= 4 Mol) übergossen. Die Flüssigkeit färbt sich sofort rot. Sie wird verkorkt, häufiger geschüttelt und bei Zimmertemperatur 3 Tage stehen gelassen. Dann saugt man den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Alkohol nach: 1,1 g, Schmelzp. 198°.

Der Rohkörper ist grüngelb. Man löst ihn am Rückflußkühler in Aceton und filtriert durch den Heißwassertrichter. Das Filtrat wird durch Abdestillieren des Lösungsmittels beträchtlich eingeengt. Beim Erkalten scheiden sich mikroskopisch kleine gelbe Nadeln aus: Schmelzp. 222°. Die Substanz ist analysenrein. Wird der Rohkörper mit kaltem Alkohol und Äther auf der Nutsche gut gewaschen, so nimmt er denselben Schmelzpunkt an.

Die Substanz ist wenig löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Ligroin, Methylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff, besser in Aceton und sehr gut in Chloroform, Eisessig und Pyridin. Konz. Schwefelsäure nimmt ihn mit rotbrauner Farbe auf.

0,1122 g Subst.: 0,1864 g CO_2, 0,0443 g H_2O. — 0,1298 g Subst.: 29,4 ccm N (21°, 738 mm). — 0,0718 g Subst.: 16,4 ccm N (17°, 738 mm). — *Molekulargewichtsbestimmung*: 0,1326 g Subst. in 29,0 g Naphthalin: Depression 0,055°. — 0,2333 g Subst.: in 18,0 g Naphthalin: Depression 0,175°.

Digitized by Google

$C_{19}H_{21}O_8N_9$	Ber. C 45,30	H 4,20	N 25,06	Molgew. 502	
	Gef. „ 45,32	„ 4,41	„ 25,54, 26,11	„ 573,6	511.

Das stark basische *Camphylamin der Terpenreihe*[1]) verhält sich dem „Hydrazonchlorid" gegenüber wie Ammoniak und Methylamin, es entsteht die interessante Verbindung II (S. 50), deren weitere Untersuchung wir uns vorbehalten wollen.

1,4 g *Chlor-aceton-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]* werden mit 30 ccm Weingeist und 1,5 g *Camphylamin* 35 Minuten im gelinden Sieden erhalten. Da sich die Umsetzung ohne Lösung vollzieht, ist das Gefäß dauernd zu schütteln. Die Farbe der suspendierten Substanz hellt sich allmählich auf. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet: 1,4 g, Schmelzp. 181°. Das Rohprodukt, aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt bei 184—185° und gelangt so zur Analyse.

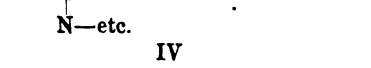
Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Alkohol und Ligroin, sehr gut wird er indessen von Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig aufgenommen. Verdünnte Salzsäure löst ihn kaum, sie färbt die Substanz aber rot; Natronlauge bewirkt Zersetzung ohne Lösung, ein besonderer Geruch tritt nicht auf.

0,2003 g Subst.: 0,4005 g CO_2, 0,0876 g H_2O. — 0,1271 g Subst.: 0,2521 g CO_2, 0,0644 g H_2O. — 0,1257 g Subst.: 22,4 ccm N (19°, 730 mm).

$C_{38}H_{36}O_8N_9$ (625,37)	Ber. C 53,73	H 5,64	N 20,16
	Gef. „ 54,55, 54,11	„ 4,89, 5,67	„ 20,01.

Mit *Pyridin* entsteht das quartäre Pyridiniumsalz III, mit *Piperidin* die tertiäre Base IV.

III



IV

1,0 g *Chlor-aceton-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]* werden bei Zimmertemperatur mit der Mischung von 2 ccm *Pyridin* und 7 ccm Alkohol übergossen. Es löst sich das Hydrazon fast sofort, ebenso schnell aber erstarrt die Flüssigkeit wieder zu einer dunklen Masse. Dann wird sie am Rückflußkühler erwärmt und 20 Minuten gesotten. Nach dem Erkalten saugt man den ausgeschiedenen neuen Körper ab und trocknet ihn: 0,9 g, Schmelzp. 188°. Das grüngelbe Rohprodukt, zweimal mit

[1]) B. **18**, 1632 (1885); **19**, 708 (1886).

Digitized by Google

je 50 ccm Aceton ausgekocht, abgesaugt, auf der Nutsche reichlich mit Aceton gewaschen, wird bei 90° getrocknet. Das Kondensationsprodukt ist grüngelb. Es färbt sich im Capillarrohr ungefähr bei 180—190° rot und schmilzt bei 201—203°.

Der neue Körper ist fast unlöslich in Aceton, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin. Auffallend leicht löst er sich in Wasser, Äthylalkohol, Methylalkohol und Eisessig. Pyridin nimmt ihn indessen noch leichter mit roter Farbe auf.

0,1299 g Subst.: 0,2185 g CO_2, 0,0490 g H_2O. — 0,0792 g Subst.: 0,1343 g CO_2, 0,0302 g H_2O. — 0,1454 g Subst.[1]): 0,2473 g CO_2, 0,0554 g H_2O. — 0,1463 g Subst.[1]): 25,7 ccm N (20°, 738 mm). — 0,1651 g Subst.: 0,0626 g AgCl.

$C_{14}H_{14}O_4N_5Cl.{}^1/_2H_2O$ (360,63)

Ber.	C 46,58	H 4,19	N 19,43	Cl 9,83
Gef.	„ 45,89, 46,26, 46,40	„ 4,22, 4,26, 4,26	„ 19,87	„ 9,38.

Umsetzung mit Piperidin. 1,36 g Monochlor-aceton-[2,4-dinitro-phenylhydrazon] (= 1 Mol) wurden, in 40 ccm gewöhnlichen Äther *suspendiert*, mit 0,85 g *Piperidin* (= 2 Mol) 70 Minuten zum Sieden erhitzt. Das anfangs krystallinische „Chlor-nitro-phenylhydrazon" verwandelte sich bald in hellgelbe Flocken. Der nach dem Erkalten abgesaugte Rückstand war eine graue bis hellbraune teilweise von Krystallen durchsetzte, hygroskopische Masse, welche sich oberflächlich schnell verfärbte: Schmelzpunkt sehr unscharf, unter vorheriger Verdunkelung bei etwa 200° unter Zersetzung.

Der Körper ist relativ schwer löslich in Wasser, Äther, Aceton und Ligroin, besser in Benzol, Weingeist, Methylalkohol und sehr gut in verdünnter Salzsäure, Chloroform und Eisessig.

Zur weiteren Reinigung wurde er aus Methylalkohol umkrystallisiert: mikroskopisch kleine, sternförmig geordnete, goldgelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 120—122°.

0,1276 g Subst.: 0,2446 g CO_2, 0,0668 g H_2O.

$C_{14}H_{19}O_4N_5$ (321,20)	Ber. C 52,30	H 5,96
	Gef. „ 52,30	„ 5,85.

Die Mutterlauge schied beim Zusatz von Äther einen fahlgelben, krystallinischen Niederschlag aus: Schmelzp. 243—245°, der sich nach den Eigenschaften und Analysenergebnissen als *salzsaures Piperidin* erwies.

Diese Darstellungsweise ist nicht ganz zuverlässig; denn bei einer Wiederholung desselben Versuches wurde jener Körper vom Schmelzpunkt 120—122° nicht wieder erhalten, sondern nur salzsaures Piperidin.

Mit *Chinolin* entsteht ein dem Pyridiniumsalz III analog gebautes Reaktionsprodukt, das ein Mol. Krystallwasser sehr fest

---

[1]) Amorphes Präparat von dunkelgelber Farbe aus wiederholter Darstellung. Analysenzahlen und Schmelzp. hiervon zeigen mit derjenigen der dunkelgrünen Substanz vollkommene Übereinstimmung.

Digitized by Google

gebunden enthält. Zugleich tritt bei der Reaktion als Nebenprodukt das oben erwähnte *Osazon* auf.

2,7 g *Mono-chlor-aceton-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]* (= 1 Mol) werden am Rückflußkühler mit 2,6 g *Chinolin* (= 2 Mol) und 40 ccm Weingeist 20 Minuten lang gekocht. Nach dem Erkalten sind gelbe, derbe Nadeln neben rhombischen Blättchen entstanden. Abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet sind es 3,1 g; im Capillarrohr wird die orangegelbe Substanz ungefähr bei 170° dunkel und schmilzt bei 190—193°. Das Rohprodukt wird aus Alkohol umkrystallisiert, es bleibt ein orangefarbener Rückstand auf dem Filter, im Capillarrohr sich bei 200° verdunkelnd und bei 295° unscharf schmelzend. Durch seine Eigenschaften und den *Mischschmelzpunkt* erweist sich die Verbindung als das oben beschriebene *Osazon*. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Stehen über Nacht gelbe, rhombische Täfelchen aus. Zu ihrer Vermehrung wird weiter eingeengt. Nochmals aus Alkohol umkrystallisiert zeigen sie den Schmelzp. 185°.

0,1821 g Subst.: 0,3436 g CO_2, 0,0708 g H_2O. — 0,1631 g Subst.: 25,5 ccm N (27°, 733 mm). — 0,2091 g Subst.: 0,0685 g AgCl.

$C_{18}H_{16}O_4N_5Cl.H_2O$ (419,65)			
Ber. C 51,47	H 4,32	N 16,69	Cl 8,45
Gef. „ 51,48	„ 4,35	„ 17,18	„ 8,10.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Chlor-aceton-[2,4-dinitro-phenylhydrazon] führt nach der bisherigen Erkenntnis[1]) nicht zu dem Phenyl*hydrazino*-phenylhydrazon, sondern zum entsprechenden *gemischten Osazon*.

2,7 g Mono-chlor-aceton-[2,4-dinitro-phenylhydrazon] (1 Mol) werden mit 60 ccm siedendem Alkohol übergossen und zu der austarierten Suspension *2,1 g Phenylhydrazin* (2 Mol) hinzugefügt. Die anfangs hellgelbe Lösung wird durch die Base augenblicklich tiefrot. Es wird das Gemisch 30 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach eintägigem Stehen saugt man den feinkrystallinischen Niederschlag ab: 2,7 g, Schmelzp. 155—160°. Der Körper liefert, wiederholt aus Aceton umkrystallisiert, carminrote Nädelchen. Schmelzp. 232°.

Das *gemischte Osazon* ist fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther und Alkohol, besser in Benzol und Chloroform, gut in Aceton und zerfließend leicht in Pyridin.

0,0839 g Subst.: 0,1613 g CO_2, 0,0366 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_4N_6$ (342,17)	Ber. C 52,60	H 4,12
	Gef. „ 52,45	„ 4,88.

Genau nach derselben Reaktion entsteht das *2,4-Dinitro-osazon des Brenztrauben-aldehydes*. Das Auftreten dieser Verbindung bei Nebenreaktionen ist bereits erwähnt worden.

---

[1]) Moosmann, King, Dissertationen Tübingen 1924.

Digitized by Google

2,7 g Chlor-aceton-[2,4-dinitro-phenylhydrazon] werden mit 2,0 g *Dinitro-phenylhydrazin* in dem Gemisch von 84 ccm Alkohol und 5 ccm konz. Salzsäure 2 Stunden am Rückflußkühler im Sieden erhalten; gegen Ende heftiges Stoßen. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet: Rohkörper 0,9 g Schmelzp. 292°. Jene 0,9 g kocht man mit der Mischung von 40 ccm Alkohol und 1 ccm konz. Salzsäure 20 Minuten aus, filtriert heiß und wäscht den Rückstand mit siedendem Alkohol nach. Ausbeute 0,85 g, Schmelzp. 300°. Die Eigenschaften sind Seite 50 beschrieben.

0,0839 g Subst.: 0,1265 g CO_2, 0,0245 g H_2O. — 0,1083 g Subst.: 24,8 ccm N (16°, 734 mm).

$C_{15}H_{12}O_6N_6$ (432,18)	Ber. C 41,66	H 2,80	N 25,93
	Gef. „ 41,13	„ 3,26	„ 26,12.

Vor langer Zeit ließ Henry[1]) auf Chloraceton *Kaliumacetat* einwirken und gelangte zum Acetol-acetat. Wir haben denselben Versuch auf unser Phenylhydrazon übertragen und das entsprechende *Dinitro-phenylhydrazon* $H_3C.C.CH_2.O.CO.CH_3$ erhalten. $\|$ N—etc.

2,0 g *Chlor-aceton-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]* und 1,0 g geschmolzenes *Natriumacetat* werden in 35 ccm Weingeist gelöst und 35 Minuten am Rückflußkühler gesotten. Da an den Gefäßwänden zuweilen braune, ölige Abscheidungen auftreten, *wird siedend heiß filtriert.* Der sich bildende schwach gelbe Niederschlag wiegt 1,5 g und hat den Schmelzp. 103°. Das Rohprodukt wird aus hochsiedendem *Ligroin* mehrfach umkrystallisiert und zeigt dann den konstanten Schmelzpunkt 106—107°; lange breite, gelbe Tafeln.

Der Ester löst sich spielend leicht in kaltem Aceton und Chloroform, sehr gut beim Erwärmen in Eisessig und Benzol, gut in Alkohol und Ligroin, weniger in Äther. Kaltes Pyridin nimmt ihn auffallend leicht mit tief roter und konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe auf.

0,0867 g Subst.: 0,1417 g CO_2, 0,0304 g H_2O. — 0,1240 g Subst.: 21,2 ccm N (19°, 734 mm).

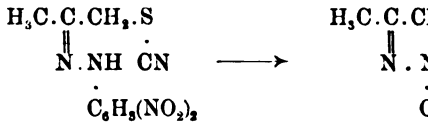
$C_{11}H_{12}O_6N_4$ (296,14)	Ber. C 44,57	H 4,08	N 18,92
	Gef. „ 44,59	„ 3,92	„ 19,30.

Als eine besondere reaktionsfähige und chemisch interessante Verbindung erkannten wir das *Rhodan-aceton-[2,4-dinitro-hydrazon]*. Es entsteht aus dem „Chlorid" durch Umsetzung mit

[1]) L. Henry, B. 5, 966 (1872). A. Breuer und Th. Zincke, B. 13, 638 (1880).

Digitized by Google

Rhodankalium. Die neue Verbindung zeigt gegen Chlor ein eigentümliches Verhalten. Das Molekül erleidet dabei eine intramolekulare Atomverschiebung und nimmt basische Eigenschaften an; daher bindet es die bei der Chlorierung des Lösungsmittels entstehende Salzsäure und läßt sich als salzsaures Salz isolieren. Ein krystallisiertes Goldsalz von anomaler Zusammensetzung (2 Mol Base, 1 Mol $AuCl_4H$ und 1 Mol HCl) wurde analysiert. Der rückläufige Schluß, daß die Rhodanverbindung als freie Base anzusehen sei und ihr eine cyclische Formel gebühre, scheidet durch deren Unlöslichkeit in konz. Salzsäure aus. Wir nehmen an, daß das Chlor auf undurchsichtigem Wege katalytisch einen Ringschluß bewirkt:



Zu der siedenden Lösung von 1,4 g *Chlor-aceton-*[*2,4-dinitro-phenylhydrazon*] in 80 ccm Alkokol gibt man die Lösung von 0,5 g *Kaliumrhodanid* in 5 ccm Alkohol und 3 ccm Wasser. Die dunkle Lösung wird 60 Minuten im Sieden erhalten und dann — zur Entfernung von KCl und gebildeten *Osazon* — siedend heiß filtriert. In dem erkalteten Filtrat scheidet sich die Rhodanverbindung in *tief dunkelbraunen* Krystallen aus: 1,15 g. Aus Alkohol umkrystallisiert besitzen sie den Schmelzpunkt 127—128° und nehmen eine *goldene schillernde* Farbe an.

Der Körper löst sich auffallend leicht in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig mit *gelber*, in Pyridin mit *roter* Farbe. In Petroläther ist er unlöslich; konz. Schwefelsäure nimmt ihn gelb auf, gegen konz. Salzsäure ist er selbst in der Hitze recht beständig.

0,1773 g Subst.: 37,0 ccm N (19°, 738 mm). — 0,0807 g Subst.: 0,0602 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_9O_4N_5S$ (295,19)	Ber. N 23,73	S 10,86
	Gef. „ 23,69	„ 10,25.

In die filtrierte Lösung von 3,0 g reinem *Rhodan-aceton-*[*2,4-dinitro-phenylhydrazon*] in 45 ccm *Aceton* leitet man unter Eiskühlung mäßig schnell *Chlor* ein. Schon nach 60 Min. hat sich am Gefäßboden eine hellgelbe Substanz abgeschieden, deren Menge sich nach einer weiteren Stunde auf 2,5 g vermehrt. Der rohe Chlorierungskörper wird zur Vollendung der Umsetzung

Digitized by Google

nochmals in 20 ccm Aceton suspendiert und wiederum mit Chlor behandelt. Das Präparat wäscht man auf der Nutsche mit Aceton, saugt längere Zeit Luft hindurch und trocknet es bei 70—80°.

Auf dem Platinblech verbrannt, hinterläßt das Produkt eine sehr schwer verbrennliche, graphitartige Kohle. Einen Schmelzpunkt besitzt es nicht. Es ist kaum löslich in Äther und Ligroin, schwer in Benzol, Chloroform und Pyridin, teilweise in Alkohol und Aceton, am besten in Eisessig. In Berührung mit Wasser — stärker mit Alkali — färbt es sich rotbraun (hydrolytische Spaltung!). Löst man es in warmer konz. Schwefelsäure, so entwickelt sich reichlich *Chlorwasserstoff*. In seiner verdünnt schwefelsauren Lösung entsteht mit *Silbernitrat* eine Fällung von *Chlorsilber*. Gießt man die kalte, konzentriert schwefelsaure Lösung in viel eiskaltes Wasser, so erfolgt vollkommene Lösung. Es liegt also ein *Salz* vor.

0,1739 g Subst.: 0,2295 g CO_2, 0,0506 g H_2O; 0,2517 g Subst.: 0,1055 g AgCl, 0,1769 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{10}O_4N_5ClS$ (331,66). Ber.: C 36,18 H 3,03 Cl 10,69 S 9,67
Gef.: „ 36,00 „ 3,25 „ 10,37 „ 9,65.

0,6 g des salzsauren Salzes werden in 50 ccm stark verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert und zum Filtrat 5,0 g einer 10 proc. Goldchloridlösung langsam unter Umrühren hinzugefügt. Fast sofort erfolgt die Ausscheidung von golden schillernden, ausgebrochenen rhombischen Blättchen. Sie werden abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und bei mäßiger Wärme getrocknet. Das Salz ist analysenrein.

0,1631 g Subst.: 0,0341 g Au. — 0,1141 g Subst.: 0,0235 g Au. — 0,1656 g Subst.: 0,1216 g AgCl.

$C_{20}H_{16}O_8N_{10}S_2.AuCl_4H.HCl$ (966,90). Ber. Au 20,40 Cl 18,34
Gef. „ 20,91 20,60 „ 18,10.

Endlich ließen wir das „*Dinitro-phenylhydrazon-chlorid*“ mit *Kaliumxanthogenat* in Reaktion treten. Der entstehende Xanthogensäureester

$$\begin{array}{l} CH_3—S—CS—(OC_2H_5) \\ \quad\quad | \\ CH_3—C=N—NH—C_6H_3(NO_2)_2 \end{array}$$

sollte nach unseren bisherigen Erfahrungen[1]) leicht Alkohol abspalten und in das entsprechende *Thiobiazolon* übergehen. Zunächst bereitete indessen schon die Darstellung des Xanthogen-

[1]) C. Bülow und F. Seidel, B. 57, 358 (1924).

Digitized by Google

säureesters in *warmer* Lösung insofern Schwierigkeiten, als die niedrig schmelzende Verbindung meistens klebrig erhalten wurde. Erst als ihre Synthese *in der Kälte* durchgeführt wurde, konnten wir das Material bequem in größerer Menge herstellen. Die Alkoholabspaltung ist uns, selbst bei Verwendung alkoholentziehender Mittel, nicht gelungen.

4,8 g *Chloraceton-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]* und 2,4 g *Kaliumxanthogenat* werden miteinander feinst verrieben. Diese Mischung trägt man im Laufe von 3 Stunden in kleinen Anteilen unter Turbinieren in 240 ccm Alkohol ein. Insgesamt wird die Suspension 12—15 Stunden gerührt. Nach dieser Zeit ist die Umsetzung beendet. Das feinpulvrige Sediment wird abgesaugt, mit 50-proc. wäßrigem Alkohol ausgewaschen, nochmals scharf abgesaugt und auf Ton abgepreßt (nicht in der Wärme trocknen!): 4,6 g, Schmelzp. 75—76°. Die völlig reine aus Alkohol umkrystallisierte gelbe Substanz bildet kleine lanzettförmige Nädelchen vom Schmelzp. 77—78°. Spielend löslich in Aceton und Chloroform, gut in Äther und CS_2, weniger in Methylalkohol, kaum in Ligroin.

0,1382 g Subst.: 0,2014 g CO_2, 0,0472 g H_2O. — 0,0630 g Subst.: 8,6 ccm N (14°, 728 mm). — 0,1393 g Subst.: 0,1781 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{14}O_5N_4S_2$ (358,29)				
Ber.:	C 40,19	H 3,93	N 15,64	S 17,90
Gef.:	„ 39,76	„ 3,82	„ 15,55	„ 17,56.

Als der gleiche Ansatz in größerer Verdünnung (1050 ccm Alkohol) in der Siedehitze zur Reaktion gebracht wurde, kam auch hier das schwer lösliche Dinitro-osazon nach und nach heraus, nachgewiesen durch Schmelzpunkt und Totalanalyse.

Ebenso merkwürdig ist die Einwirkung von *Hydrazinhydrat* (2 Mol) in Eisessiglösung auf den Xanthogensäureester. Es entweichen beträchtliche Mengen *Schwefelwasserstoff*, und es resultiert in verfilzten Nädelchen auch hier das *Dinitroosazon* vom Schmelzp. 295°. Die Identität wurde durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt. (Gef. N 25,4 g statt 25,93).

Digitized by Google

Untersuchungen über die Konstitution des Colchicins;

von *A. Windaus.*

[Aus dem Allgem. Chem. Universitätslaboratorium in Göttingen.]

(Eingelaufen am 10. Juni 1924.)

Nach den sorgfältigen Untersuchungen S. Zeisels[1]) kommt dem *Colchicin*, dem Alkaloid der Herbstzeitlose, die Formel $C_{22}H_{25}O_6N$ zu. Zeisel hat als erster nicht nur das Colchicin in reinem Zustande dargestellt, sondern auch das Verhalten des Alkaloids gegenüber verseifenden Mitteln studiert und dadurch einen Einblick in seine Konstitution gewonnen.

Erwärmt man Colchicin kurze Zeit mit sehr verdünnter Salzsäure, spaltet es ein Molekül Methylalkohol ab und geht in eine Verbindung $C_{21}H_{23}O_6N$, das *Colchicein* über:

$$C_{21}H_{22}O_5N(OCH_3) + H_2O = C_{21}H_{22}O_5N(OH) + CH_3OH.$$

Während Colchicin eine fast neutrale Substanz ist, besitzt das Colchicein die Eigenschaften einer schwachen Säure. Sehr wesentlich unterscheidet es sich vom Colchicin ferner dadurch, daß es mit Eisenchlorid eine charakteristische Farbenreaktion liefert. Das Colchicin ist also der Methylester einer Säure, das Colchicein die freie Säure selbst.

Wird Colchicein mit starker Salzsäure erhitzt, zerfällt es in ein Molekül Essigsäure und eine Verbindung $C_{19}H_{21}O_6N$, die *Trimethyl-colchicinsäure*, die dadurch ausgezeichnet ist, daß sie nicht nur mit Basen, sondern auch mit Säuren Salze zu bilden vermag. Zeisel schließt daraus, daß ein an einer Amino-gruppe haftender Acetyl-rest bei der Verseifung abgespalten worden ist:

$$C_{19}H_{18}O_4(OH)(NH.COCH_3) + H_2O = CH_3COOH + C_{19}H_{18}O_4(OH)(NH_2).$$

Daß die Amino-gruppe primär ist, ergibt sich aus dem Verhalten der Trimethyl-colchicinsäure bei der erschöpfenden Methylierung. Die Rückverwandlung der Trimethylcolchicinsäure in Colchicein und Colchicin ist geglückt. Beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure spaltet die Trimethyl-colchicin-

[1]) M. **4**, 162 (1883), **7**, 557 (1886), **9**, 1 u. 865 (1888), **34**, 1181, 1327, 1339 (1913).

Digitized by Google

säure drei Moleküle Methyljodid ab und enthält daher drei Methoxyl-gruppen.

Durch diese Versuche ist die Funktion von fünf der Sauerstoffatome und des Stickstoffatoms aufgeklärt; die Formel des Colchicins läßt sich also in folgender Weise auflösen:

$$(CH_3O)_3(C_{16}H_9O)(OCH_3)(NH.COCH_3) = C_{22}H_{25}O_6N.$$

Nachweis einer Oxy-methylen-methyläther-Gruppe.

Zeisel selbst hat die Ansicht geäußert, daß das sechste Sauerstoffatom mit dem fünften einer Carboxy-methyl-gruppe $COOCH_3$ angehöre und daß die Formel des Colchicins $(CH_3O)_3(C_{15}H_9)(COOCH_3)(NH.COCH_3)$ sei. Die seit dem Erscheinen der Zeiselschen Arbeiten gesammelten Erfahrungen machen indessen diese Annahme unwahrscheinlich und weisen darauf hin, daß das erste Verseifungsprodukt des Colchicins, das Colchicein, keine Carbonsäure, sondern ein Aldo- oder Keto-enol sei. In erster Linie ist die Farbenreaktion mit Eisenchlorid hervorzuheben, die sich bei Phenolen und Enolen, nicht aber bei Carbonsäuren findet. Eine weitere Stütze für die Richtigkeit dieser Auffassung liefert das Verhalten der Trimethyl-colchicinsäure gegenüber Acylierungsmitteln[1]).

Schüttelt man Trimethyl-colchicinsäure mit Natronlauge und Benzoylchlorid, entsteht ein Dibenzoylderivat $(CH_3O)_3C_{16}H_9O(OCO.C_6H_5)(NH.COC_6H_5)$, das keine Eisenchloridreaktion mehr gibt. Es enthält also augenscheinlich den einen Benzoylrest am Stickstoff, den anderen am Sauerstoff der Enol-gruppe gebunden. Bei vorsichtiger Verseifung läßt sich der am *Sauerstoff* haftende Benzoylrest abspalten, während der N-Benzoyl-Rest erhalten bleibt. Man kommt auf diese Weise zur N-Benzoyl-trimethyl-colchicinsäure $(CH_3O)_3C_{16}H_9O(OH)(NH.COC_6H_5)$, die wieder saure Eigenschaften hat und mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Farbreaktion liefert.

Auch mit Benzolsulfochlorid lassen sich analoge Derivate herstellen. Das aus Trimethyl-colchicinsäure mit Pyridin und Benzolsulfochlorid entstehende Di-benzolsulfo-derivat $(CH_3O)_3C_{16}H_9O(OSO_2C_6H_5)(NH.SO_2C_6H_5)$ existiert in zwei stereoisomeren

[1]) Sitzungsberichte d. Heidelberger Akademie d. Wissenschaften Jahrgang 1911, 2. Abhandlung, S. 5.

Digitized by Google

Formen, die bei der vorsichtigen Verseifung dieselbe *N-Benzolsulfo-trimethyl-colchicinsäure* liefern. Wäre Trimethyl-colchicinsäure, wie Zeisel annimmt, eine Carbonsäure, so müßte deren Carboxyl mit der Benzolsulfosäure unter Bildung eines gemischten Säureanhydrids reagiert haben; das Auftreten von Isomerie hierbei wäre unverständlich; dasselbe gilt für das Benzolsulfoderivat eines Phenols. Ist Trimethyl-colchicinsäure dagegen eine Oxymethylen-verbindung, so steht die Bildung von cis-trans isomeren Säureestern durchaus mit bekannten Tatsachen in Übereinstimmung[1]).

Es erscheint daher wahrscheinlich, daß Colchicein eine Oxymethylen-verbindung und Colchicin der entsprechende Methyläther ist. Gegen Reagenzien wie Hydroxylamin und Semicarbazid sind Colchicin und Colchicein allerdings indifferent, dagegen deuten andere Umsetzungen auf das Vorhandensein einer Aldehyd- bzw. Oxymethylen-gruppe. So wird Colchicein durch Erhitzen mit *Bromwasser* in eine bromierte Carbonsäure mit der gleichen Zahl Kohlenstoffatome übergeführt[2]).

$$C_{20}H_{23}O_5N(CHO) + 4\,Br_2 + H_2O = C_{20}H_{19}Br_3O_5(COOH) + 5\,HBr.$$

Noch eindrucksvoller spricht aber das Verhalten des Colchiceins gegen *Jod und Kalilauge*[3]) für das Vorhandensein einer Oxy-methylen- bzw. Aldehyd-gruppe.

Wird Colchicein in schwach alkalischer Lösung mit einer Jodjodkalium-lösung versetzt, entsteht in glatter Reaktion ein Stoff $C_{20}H_{22}O_5NJ$, das *N-Acetyljodcolchinol*, das sich vom Colchicein $C_{21}H_{23}O_6N$ dadurch unterscheidet, daß eine CHO-Gruppe durch Jod ersetzt ist.

Zur Deutung dieser überraschenden Reaktion läßt sich eine Arbeit Claisens[4]) heranziehen, in der gezeigt wird, daß Oxymethylen-campher mit Brom und Kalilauge in Monobrom-campher übergeht. Ferner hat Brühl[5]) aus Oxymethylen-campher mit Jod und Kalilauge α,α-Dijod-campher erhalten. Bemerkenswert ist es, daß sich auch aromatische o- und p-Oxyaldehyde ebenso

[1]) z. B. Wislicenus und Bindemann, A. **316**, 26 (1901).

[2]) Sitzungsber. d. Heidelberg. Akadem. d. Wiss. **1919**, 16. Abhandlung, S. 4.

[3]) Sitzungsber. d. Heidelberg. Akadem. d. Wiss. **1914**, 18. Abhandlung, S. 7.

[4]) A. **281**, 345 (1894). [5]) B. **37**, 2156 (1904)

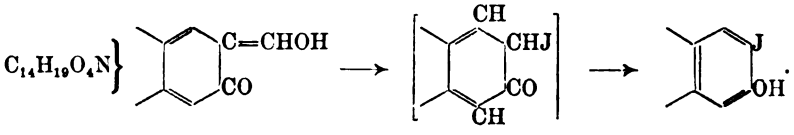
Digitized by Google

wie Colchicein verhalten; so liefert der β-Naphthol-α-aldehyd unter diesen Bedingungen α-Jod-β-naphthol[1]). Die m-Oxyaldehyde zeigen dagegen die Abspaltung der Aldehydgruppe und ihren Ersatz durch Jod nicht.

Oxymethylen-derivate wie Oxymethylen-campher liefern bei diesem Abbau α-Halogenketone; Oxyaldehyde der aromatischen Reihe liefern dagegen o-Jod-phenole. Das N-Acetyl-jodcolchinol, das aus dem Colchicein entsteht, ist nun sicher kein Keton, es verhält sich vielmehr wie ein Phenol, es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in verd. Kalilauge und wird aus seinen Alkalisalzen durch Kohlendioxyd wieder frei gemacht; es reagiert nicht mit Hydroxylamin, ist dagegen leicht acetylierbar und methylierbar. Wie später bewiesen wird, ist das N-Acetyl-jodcolchinol tatsächlich ein kompliziertes Phenolderivat.

Die scheinbar nächstliegende Annahme ist also die, daß das Colchicein ein aromatischer Oxyaldehyd ist und folgendermaßen abgebaut wird;

Dagegen aber spricht der wichtige Unterschied im Verhalten zwischen Colchicein und aromatischen o-Oxyaldehyden, der darin besteht, daß das Colchicein bei der Methylierung einen leicht verseifbaren Enol-methyläther (Colchicin) und keinen Phenol-methyläther liefert und daß es mit Aldehydreagenzien wie Hydroxylamin nicht in Reaktion tritt; am ehesten trägt diesem Umstand die folgende Formulierung Rechnung:



Jedenfalls besitzt das Colchicein nahe Beziehungen zu aromatischen Oxy-aldehyden, und das gibt sich auch durch folgende Reaktionen zu erkennen: Die wenig gefärbten alkoholischen oder wäßrigen Lösungen des Colchicins werden auf Zusatz von konz. Salzsäure und anderen Säuren tiefgelb, die dabei entstehenden Additionsprodukte sind in einzelnen Fällen isoliert

[1]) B. 56, 847 (1923).

Digitized by Google

worden; so gibt Colchicin ein schön krystallisiertes Perchlorat und eine gelbrote Verbindung mit Zinntetrachlorid, die Trimethylcolchicinsäure liefert beim Sättigen ihrer alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff ein schwer lösliches, tiefgelbes Dihydrochlorid. Auch mit Kalilauge färben sich Colchicin und seine Derivate tiefgelb. Ein ganz analoges Verhalten wird für Oxyaldehyde der aromatischen Reihe beschrieben. Salicylaldehyd löst sich in salzsäurehaltigem Alkohol oder Eisessig mit gelber Farbe, auch mit wäßriger Kalilauge gibt er eine tiefgelbe Färbung, vom Naphthol-aldehyd ist ein Hydrobromid beschrieben, auch Anisaldehyd und Piperonal geben gelbe Anlagerungsverbindungen mit Chlorwasserstoff und Trichloressigsäure.

Nachweis einer Methylen-gruppe im Colchicin.

Wie Zeisel gefunden hat, geht *Colchicin* $C_{22}H_{25}O_6N$ bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in *Oxycolchicin*[1]) $C_{22}H_{23}O_7N$ über. Das Oxy-colchicin enthält eine mit Semicarbazid nachweisbare Carbonyl-gruppe, die augenscheinlich durch Oxydation einer reaktionsfähigen Methylengruppe entstanden ist:

$$C_{21}H_{23}O_6N(CH_2) + 2\,O = C_{21}H_{23}O_6N(CO) + H_2O.$$

Der Vorgang entspricht ganz der Oxydation des Diphenylmethans zu Benzophenon oder des Tetralins zu α-Tetralon.

Nachweis dreier verschiedener Sechsringe im Colchicin.[2])

Werden Colchicin, Colchicein, Trimethylcolchicinsäure oder N-Acetyl-jodcolchinol mit heißer Kaliumpermanganatlösung oxydiert, entsteht in allen Fällen dasselbe Oxydationsprodukt, die *3,4,5-Trimethoxy-1,2-phthalsäure.*

Werden dagegen vor der Oxydation sämtliche Methoxylgruppen verseift, so wird beim Behandeln mit Kaliumpermanganat fast das ganze organische Material zerstört, und es hinterbleiben nur *Oxalsäure* und *Bernsteinsäure.* Noch anders verläuft die Oxydation, wenn außer den Methoxyl-gruppen auch Ammoniak aus dem Molekül der Trimethyl-colchicinsäure abgespalten

[1]) **M. 34, 1181 (1913).**

[2]) **Sitzungsber. der Heidelberg. Akadem. d. Wiss. 1910, 2. Abhandlung, 1911, 2. Abhandlung, 1914, 18. Abhandlung, 1919, 16. Abhandlung.**

Digitized by Google

wird. Hierbei dürfte — vermutlich aus einem Dihydro-amino-benzol-derivat — ein neuer Ring aromatisch werden; denn die nun folgende Oxydation liefert verschiedene Carbonsäuren des Benzols, vor allem *Terephthalsäure* und *Trimellithsäure*, die aus einem Ausgangsmaterial, das die Amino-gruppe noch enthält, nicht entstehen.

Durch passende Abänderung der Versuchsbedingungen gelingt es noch einen dritten, von den beiden ersten verschiedenen Ring im Molekül des Colchicins nachzuweisen. Führt man das oben erwähnte N-acetyl-jod-colchinol in den Methyläther über und unterwirft diesen der Oxydation mit heißer Kaliumpermanganat-lösung, werden Ring 1 und 2 zerstört; erhalten bleibt da gegen ein dritter, jodhaltiger Ring, der durch die Methylierung der Phenol-gruppe gegen Oxydationsmittel wiederstandsfähig geworden ist. Er findet sich unter den Reaktionsprodukten in Form einer *Jod-methoxy-o-phthalsäure*; in dieser steht die Methoxyl-gruppe in der 4-Stellung; denn die Jod-methoxy-phthalsäure läßt sich mit Zinkstaub und Essigsäure in die 4-Methoxy-phthalsäure überführen. Die Stellung des Jodatoms ist noch nicht endgültig ermittelt, vermutlich befindet es sich in der 5-Stellung.

Dieser Ring 3 des Colchicins läßt sich auch noch in der Form eines anderen Derivates fassen: Wird der *N-Acetyl-jod-colchinol-methyläther* durch Reduktion mit Zinkstaub in den N-Acetyl-colchinol-methyläther verwandelt und dieser letztere energisch mit Chromsäureanhydrid und Schwefelsäure oxydiert, so werden Ring 1 und 2 zerstört, und man erhält als Reaktionsprodukt das *4-Methoxy-o-phthalimid* $(CH_3O).C_6H_3\begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix}\!\!>\!NH$, dessen Bildung einen Schluß auf die Stellung des Stickstoffatoms im Colchicin-Molekül gestattet.

Auf diesem Wege sind also drei verschiedene Sechsringe im N-Acetyl-colchinol-methyläther nachgewiesen worden. Nach seiner Formel $(CH_3O)_3(C_{15}H_9)(OCH_3)(NHCOCH_3)$ besitzt dieser Stoff fünfzehn direkt miteinander verknüpfte Kohlenstoffatome. Die drei Sechsringe müssen also mehrere Kohlenstoff-atome gemeinsam enthalten, d. h. miteinander kondensiert sein. Wären nur zwei kondensiert, hätte das entstehende Gebilde, ein Phenyl-naphthalin, noch sechzehn direkt miteinander verknüpfte Kohlen-

Digitized by Google

stoffatome. Es müssen also *alle drei Ringe* miteinander kondensiert sein, d. h., wir haben es mit einem *Anthracen-* oder *Phenanthren-derivat* zu tun. Anthracen und Phenanthren haben die Formel $C_{14}H_{10}$, der N-Acetyl-colchinol-methyläther leitet sich von einem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{14}$ ab, er ist also das Derivat eines Methyl-anthracens oder Methylphenanthrens, und zwar, wie sich aus der Zahl seiner Wasserstoffatome ergibt, ein Dihydro-derivat.

Abbau des Colchicins zum 9-Methylphenanthren.

Der Abbau des Colchicins zu dem ihm zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{14}$ ist folgendermaßen durchgeführt worden: Der N-Acetyl-colchinol-methyläther wird durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure zu dem entsprechenden Amin, dem Colchinol-methyläther verseift:

$$C_{21}H_{25}O_5N + H_2O = C_{19}H_{23}O_4N + CH_3COOH.$$

Für den weiteren Abbau wird dieser in das quartäre Ammoniumhydroxyd $C_{19}H_{21}O_4N(CH_3)_3OH$ verwandelt und dieses durch Erhitzen im Vakuum [1]) in Trimethylamin, Wasser und einen Stoff von der Zusammensetzung $C_{19}H_{20}O_4$ gespalten:

$$C_{19}H_{21}O_4N\,(CH_3)_3OH = (CH_3)_3N + H_2O + C_{19}H_{20}O_4.$$

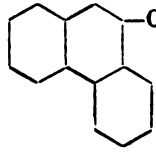
Die Verbindung $C_{19}H_{20}O_4$ ist unlöslich in Wasser, in verdünnten Säuren und Alkalien, sie krystallisiert aus heißem Methylalkohol in sechsseitigen Tafeln vom Schmelzp. 111°. Sie enthält vier Methoxylgruppen und ist, wie aus den vorhergehenden Erörterungen folgt, ein Tetra-methoxy-methyl-anthracen oder -phenanthren. In der Literatur ist sie noch nicht beschrieben.

Auch der dem Tetra-methoxy-derivat zugrunde liegende Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{12}$ hat sich durch weitergehenden Abbau erhalten lassen. Zu diesem Zweck wird das Tetramethoxyderivat durch Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure verseift, wobei vier Moleküle Methyljodid abgespalten werden. Das gebildete vierwertige Phenol wird sodann durch Zinkstaub-

[1]) Die leichte Abspaltbarkeit von Trimethylamin und Wasser beim Erwärmen des quartären Ammoniumhydroxyds auf 100° findet ihre Erklärung in der Neigung des Dihydro-ringsystems in ein aromatisches Gebilde überzugehen.

Digitized by Google

destillation energisch reduziert. Als Destillat erhält man ein hellgelbes, leicht in Petroläther lösliches Öl, aus dem sich in geringer Menge der gesuchte Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{12}$ durch mehrmals wiederholte fraktionierte Sublimation gewinnen läßt. Er schmilzt bei 88°, gibt auf die Formel $C_{15}H_{12}$ stimmende Analysenwerte und ist vermutlich das gesuchte Methyl-anthracen oder Methyl-phenanthren. Nach der Theorie müssen drei Methyl-anthracene und fünf Methyl-phenanthrene existieren, sechs davon (darunter alle drei Methyl-anthracene) sind bekannt[1]) und sind von unserem Kohlenwasserstoff, der also kein Anthracen-derivat ist, verschieden. Unbekannt sind das 4- und das 9-Methyl-phenanthren. Da bei der energischen Oxydation des N-Acetyl-colchinol-methyläthers und des N-Acetyl-colchinols nur Phthalsäure, nicht aber Tricarbonsäuren des Benzols aus Ring 1 und 3 entstehen, ist die Stellung der N-Methyl-gruppe am Kohlenstoffatom 4 unwahrscheinlich; es bleibt also nur die Stellung 9 übrig.



I

Wir haben darum das 9-Methyl-phenanthren (I) synthetisch bereitet, es schmilzt in ganz reinem Zustand bei 91—92° und gibt mit unserem Kohlenwasserstoff aus Colchicin keine Schmelzpunktserniedrigung, wir halten die beiden Kohlenwasserstoffe für identisch.

Ableitung der Formel für den N-Acetyl-colchinol-methyläther.

Für die Aufstellung der Konstitutionsformel des N-Acetyl-colchinol-methyläthers können wir von folgenden Ermittelungen Gebrauch machen.

1. Er ist ein Dihydro-derivat eines 9(-10)-Methyl-phenanthrens.

---

[1]) Literatur in Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen und in Stelzners Literatur-Registern der Organischen Chemie, außerdem B. 55, 1620 (1923).

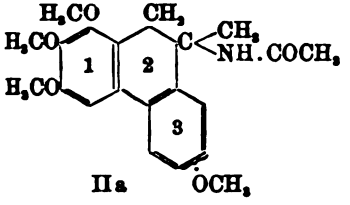
Digitized by Google

2. Der Dihydro-ring ist der mittelständige und enthält eine CH_2-Gruppe; ferner enthält er eine N-Acetyl-amino-gruppe am Kohlenstoffatom 9.

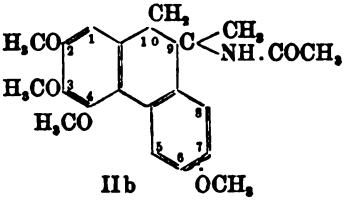
3. Der eine entständige Benzolring enthält 3 Methoxylgruppen in vicinaler Stellung (Ring 1).

4. Der andere endständige Ring (3) enthält eine Methoxylgruppe, und zwar in β-Stellung zu einer der Verknüpfungsstellen mit dem mittelständigen Benzolring. Das Stickstoffatom steht im Ringe 2 an einem Kohlenstoffatom, das dem Ring 3 benachbart ist (Bildung des Phthalimidderivates.)

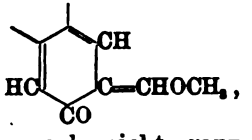
Auf Grund dieser Ergebnisse scheint für den N-Acetylcolchinol-methyläther nur noch eine der Formeln IIa oder IIb in Betracht zu kommen.



IIa



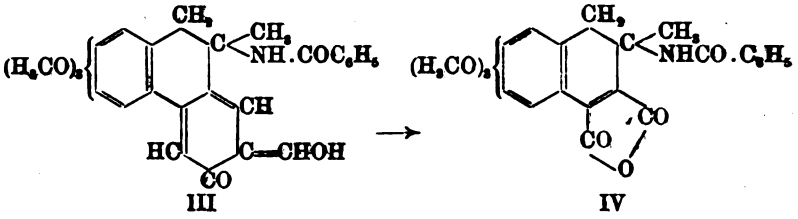
IIb

Das Colchicin selbst enthält an Stelle des Ringes 3 wahrscheinlich den oben (S. 62) angeführten Ring 

, in welchem die Stellung der Substituenten noch nicht ganz sicher ist; Colchicein ist dann das entsprechende Enol und die Trimethylcolchicinsäure die durch Abspaltung der N-Acetylgruppe gebildete primäre Base. Die Entscheidung zwischen den Formeln IIa und IIb ist schließlich auf folgendem Wege geglückt: Wird die N-Benzoyl-trimethyl-colchicinsäure $C_{16}H_{25}O_6N$ einer schonenden Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen, kann man zwei Reaktionsprodukte isolieren, die beide je drei Kohlenstoff-atome weniger enthalten als das Ausgangsmaterial. Die beiden Stoffe sind N-Benzoyl-colchid und N-Benzoyl-colchinsäure-anhydrid genannt worden. Das N-Benzoyl-colchinsäure-anhydrid ist das Anhydrid einer Dicarbonsäure, das N-Benzoyl-colchid das entsprechende Lacton. Auf Grund unserer bereits gewonnenen Kenntnisse über den Bau der

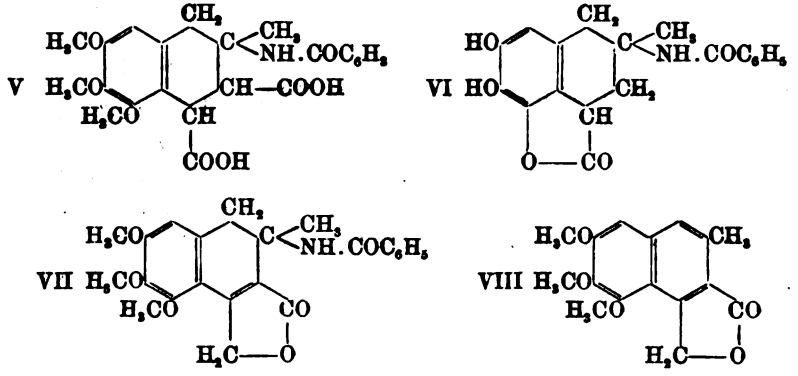
Digitized by Google

N-Benzoyl-trimethyl-colchicinsäure (III) werden wir den Übergang in das N-Benzoyl-colchinsäure-anhydrid (IV) folgendermaßen formulieren:



III IV

Wir fassen also das N-Benzoyl-colchid und das N-Benzoyl-colchinsäureanhydrid als Dihydro-naphthalin-derivate auf. Tatsächlich geht das N-Benzoyl-cholchid (VII) beim Erhitzen unter Verlust von Benzamid in ein echtes Naphthalinderivat über, das Trimethoxy-homo-naphthid (VIII). Reduziert man das gelbe N-Benzoyl-colchinsäure-anhydrid (IV) mit Zinkstaub und Essigsäure, so werden zwei Atome Wasserstoff und ein Molekül Wasser aufgenommen, und es entsteht ein farbloser Stoff von der Formel $C_{23}H_{25}O_8N$, die Dicarbarbonsäure eines Tetrahydronaphthalinderivates (V).



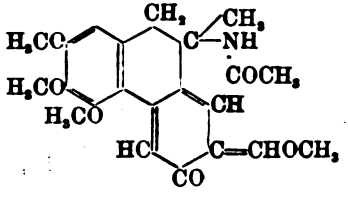
Kocht man diese Dicarbonsäure mit konz. Jodwasserstoffsäure, so werden 3 Mol. Methyljodid, 1 Mol. Kohlendioxyd und 1 Mol. Wasser abgespalten; es entsteht eine krystallisierte Verbindung $C_{19}H_{17}O_5N$ (VI) die gegen Lackmus neutral reagiert und als ein „Anhydrid" aufzufassen ist; und zwar kann die Anhydridbildung nur erfolgt sein zwischen dem übrig gebliebenen Carboxyl und einem bei der Verseifung gebildeten Phenol-

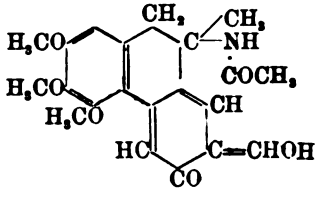
Digitized by Google

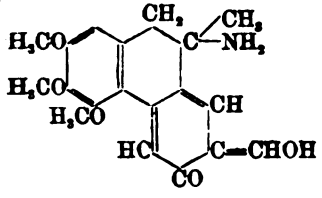
hydroxyl. Da Carboxylgruppe und Phenolhydroxyle an verschiedenen Ringen sitzen, muß bei der Anhydrid-bildung eine Brückenbindung zwischen zwei Ringen geschlossen sein. Das geschieht aber bei Naphthalin-Derivaten nur dann, wenn die beiden Gruppen in peri-Stellung zueinander stehen.[1]) Der Stoff $C_{19}H_{17}O_5N$ muß also die Formel VI besitzen, und daraus ergibt sich für den N-Acetyl-colchinol-methyläther die Unrichtigkeit der Formel IIa bzw. die Richtigkeit der Formel IIb.

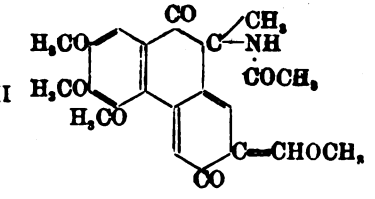
Auf Grund dieser Untersuchungen ist die Formel des *Colchicins* (IX) so weit geklärt, daß nur noch die Stellung einiger Substituenten im Ring 3 etwas unsicher ist. Mir selbst war die Formel lange Zeit darum verdächtig, weil sie mir keine Rechenschaft für die Entstehung der Bernsteinsäure aus Colchicin zu geben schien. Seitdem haben Anderzén und Holmberg[2]) angegeben, daß Vanillin bei der Oxydation Bernsteinsäure liefert; es ist wahrscheinlich, daß die Malein-aldehydsäure[3]) hierbei als Zwischenprodukt auftritt, und es scheint mir nicht zweifelhaft, daß die bei der Oxydation des Colchicins erhaltene Bernsteinsäure auf demselben Wege entsteht.

Colchicein (X) und *Trimethylcolchicinsäure* (XI) leiten sich in übersichtlicher Weise vom Colchicin ab. Die mehrfach erwähnten N-Acylderivate (Benzoyl- und Benzolsulfo-) der Trimethylcolchicinsäure sind Analoge des Colchiceins.

IX 

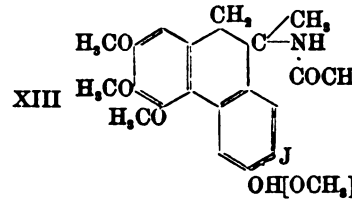
X 

XI 

XII 

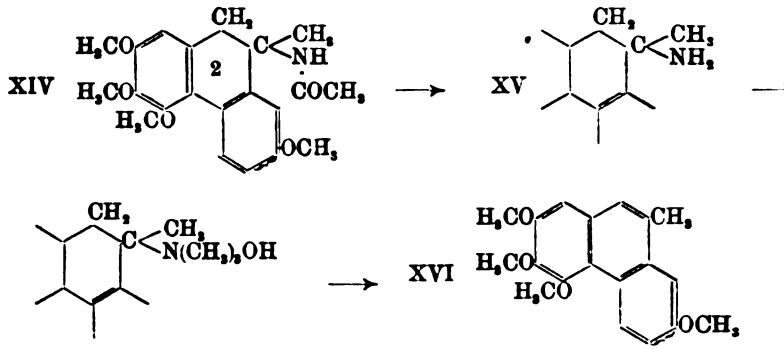
[1]) Sachs, A. **365**, 53 (1909). [2]) B. **56**, 2047 (1923).
[3]) v. Auwers u. Wissebach, B. **56**, 735 (1923).

Digitized by Google

XIII 

Dem *Oxy-colchicin* kommt Formel XII zu, dem N-Acetyl-jodcolchinol die Formel XIII.

Die Formel für den N-Acetyljodcolchinol-methylaether macht das Auftreten der Jod-methoxy-phthalsäure beim oxydativen Abbau verständlich, wie denn auch die Bildung der anderen Oxydationsprodukte (*Trimethoxyphthalsäure* aus Ring 1, *höhere Benzolcarbonsäuren* aus 2) sich aus den aufgestellten Formeln erklärt. Dies gilt auch für den Nachweis der Haftstelle des Stickstoffs: *4-Methoxy-phthalimid* bei der Oxydation des N-Acetyl-colchinolmethyläthers (XIV). Der Hofmannsche Abbau dieser Substanz zum *9-Methyl-tetramethoxy-phenanthren* (XVI) prägt sich in den nachstehenden Formeln aus,



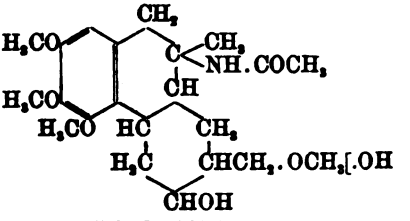
Zum Schluß sei noch kurz über die katalytische *Hydrierung* des Colchicins berichtet. Ihre Ergebnisse liefern eine Stütze für die auf anderem Wege ermittelte Konstitution des Colchicins.

Wird Colchicin mit Platin, Eisessig und Wasserstoff geschüttelt, nimmt es 8 Atome Wasserstoff auf. Das entstehende Octo-hydro-colchicin unterscheidet sich vom Ausgangsmaterial dadurch, daß es farblos ist und auch auf Zusatz von Säuren und Alkalien farblos bleibt; es enthält keine leicht verseifbare

Digitized by Google

Methoxylgruppe mehr, alle vier Methoxylgruppen sind schwer verseifbar. Es besitzt die Formel XVII.

Ebenso wie Colchicin verhält sich Oxy-colchicin (XII) bei der Hydrierung. Auch das Colchicein nimmt leicht 8 Atome Wasserstoff auf; das Octo-hydro-colchicein (XVIIa) ist vermutlich ein primärer Alkohol und liefert ein schön krystallisiertes O-Acetylderivat.



XVII [XVIIa]

Beschreibung der Versuche.

Tetra-methoxy-methyl-phenanthren und *9-Methyl-phenanthren.*
(Experimentell bearbeitet von *H. Schiele.*)

In eine Lösung des Colchinol-methyl-äthers (XV S. 70) in trocknem Äther wurde etwas mehr als 1 Mol. Methyljodid gegeben und das Ganze bei Zimmertemperatur stehen gelassen; das *Hydro-jodid des sekundären Amins* schied sich langsam in weißen Warzen ab, die fest an der Glaswand hafteten; die ätherische Lösung wurde von den Krystallen abgegossen und zur weiteren Abscheidung erneut mit Methyljodid versetzt. Die Krystalle selbst wurden aus heißem Wasser umkrystallisiert und so in weißen glänzenden Blättchen erhalten, die bei 232° anfingen sich zu verfärben und bei 244—245° unter Zersetzung schmolzen; sie waren löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther.

13,647 mg Subst.: 25,386 mg CO_2, 7,053 mg H_2O. — 3,998 mg Subst.: 7,500 mg CO_2, 2,080 mg H_2O.

$C_{20}H_{26}O_4NJ$ Ber. C 50,95 H 5,56
Gef. „ 50,75, 51,18 „ 5,78, 5,82.

Das aus einer wäßrigen Lösung des Hydrojodids mit Pikrinsäure erhaltene *Pikrat* schmolz nach vorherigem Sintern bei 200°.

3,984 mg Subst.: 8,001 mg CO_2, 1,691 mg H_2O. — 3,285 mg Subst.: 0,289 ccm (N 21°, 752 mm).

Digitized by Google

$C_{26}H_{28}O_{11}N_4$ Ber. C 54,54 H 4,58 N 9,8
Gef. „ 54,79 „ 4,75 „ 10,1.

Tertiäres Amin: Aus einer wäßrigen Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes wurde mit frisch gefälltem Silberoxyd die sekundäre Base frei gemacht und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und mit etwas mehr als 1 Mol. Methyljodid versetzt. Allmählich schieden sich Krystalle des jodwasserstoffsauren Salzes der tertiären Base ab; sie wurden aus heißem Wasser umkrystallisiert und so in schwach gelblichen Blättchen erhalten, die bei 236° unter Zersetzung schmolzen.

4,810 mg Subst.: 9,154 mg CO_2, 2,422 mg H_2O.

$C_{21}H_{28}O_4NJ$ Ber. C 51,96 H 5,82
Gef. „ 51,92 „ 5,64.

Der Schmelzpunkt des aus heißem Wasser umkrystallisierten tiefgelben *Pikrats* liegt bei 195—196°.

4,612 mg Subst.: 9,369 mg CO_2, 2,271 mg H_2O. — 3,389 mg Subst.: 0,292 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{27}H_{30}O_{11}N_4$ Ber. C 55,29 H 5,16 N 9,56
Gef. „ 55,42 „ 5,51 „ 9,90

Quartäres Ammoniumjodid: Aus dem jodwasserstoffsauren Salz wurde die tertiäre Base mittels Silberoxyd frei gemacht und in ätherischer Lösung mit Methyljodid in das quartäre Ammoniumjodid übergeführt. Dieses krystallisiert aus heißem Wasser in drusenförmig angeordneten Krystallen und schmilzt bei 231—232°.

3,418 mg Subst.: 6,610 mg CO_2, 1,90 mg H_2O.

$C_{22}H_{30}O_4NJ$ Ber. C 52,90 H 6,06
Gef. „ 52,76 „ 6,22.

Das *Pikrat* der quartären Base schmilzt nach vorherigem Sintern bei 193°.

4,404 mg Subst.: 9,050 mg CO_2, 2,046 mg H_2O. — 3,290 mg Subst.: 0,282 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{28}H_{32}O_{11}N_4$ Ber. C 56,00 H 5,38 N 9,34
Gef. „ 56,06 „ 5,20 „ 9,85.

Tetra-methoxy-methyl-phenanthren (XVI): Eine wäßrige Lösung des quartären Ammoniumjodids wurde vier Stunden mit Silberoxyd geschüttelt. Nach dem Filtrieren wurde die stark alkalische Lösung eingedampft und entwickelte schon hierbei deut-

Digitized by Google

lich Trimethylamin; der erhaltene Rückstand wurde in einer kleinen Retorte unter vermindertem Druck (15 mm) im Luftbad erhitzt; bei etwa 100° setzte eine lebhafte Gasentwicklung ein. Als diese vorüber war, wurde die Temperatur allmählich bis 260° gesteigert; nunmehr ging ein hellgelbes Öl über, das im Retortenhals glasig erstarrte; beim Verreiben mit Methylalkohol begann es zu krystallisieren und schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol konstant bei 111°. Es ist leicht löslich in Chloroform, Essigester, Benzol, löslich in Äther, Aceton, Eisessig und in warmem Äthylalkohol, schwer löslich in kaltem Methylalkohol und in Petroläther.

3,928 mg Subst.: 10,515 g CO_2, 2,22 mg H_2O. — 0,3642 g Subst.: 1,0981 g AgJ.

$C_{19}H_{20}O_4$	Ber. C 73,05	H 6,46	OCH_3 39,76	
	Gef. „ 73,03	„ 6,33	„ 39,83.	

9-Methyl-phenanthren (I, S. 66): 0,5 g Tetra-methoxy-methyl-phenanthren wurden in 3 ccm heißem Eisessig gelöst und mit 6 ccm konz. Jodwasserstoffsäure (1,7) unter Rückfluß gekocht. Dann wurde die Lösung im Vakuum bis zur Trockne eingedampft, der braune Rückstand, der vermutlich aus Tetraoxy-methyl-phenanthren bestand, mit Zinkstaub vermengt und das ganze der „Zinkstaubdestillation" unterworfen. Am offenen Ende des Destillationsrohres kondensierte sich ein gelbes Öl, das mit Petroläther herausgelöst wurde. Die Lösung wurde eingedampft, der Rückstand, mit Methylalkohol aufgenommen, lieferte allmählich derbe Krystalle, die durch ölige Beimengungen verunreinigt waren. Die Krystalle wurden gesammelt und mit Methylalkohol von 0° abgespült und so von der Hauptmenge des Öles befreit. Die weitere Reinigung geschah durch Sublimation. Als Sublimationsapparat diente ein kleiner Kupferblock[1]) mit Mikrobrenner und Thermometer. Das Sublimationsgut befand sich auf einem kleinen Uhrgläschen, das in der flachen Vertiefung des Kupferblocks ruhte. Aufgefangen wurde das Sublimat auf der konvexen Seite eines darüber gelegten großen Uhrglases, das mit Wasser gekühlt wurde. Der Kupferblock wurde auf 110° erhitzt, das Sublimat setzte sich in feinen, farb-

[1]) Nach „Die quantitative organische Mikroanalyse" von Fritz Pregl, S. 71.

Digitized by Google

losen Blättchen am oberen Uhrglase an. Aus Methylalkohol umkrystallisiert bildet die neue Verbindung derbe Nadeln vom Schmelzp. 88—89°.

2,166 mg Subst.: 7,467 mg CO_2, 1,299 mg H_2O.

$C_{15}H_{12}$	Ber. C 93,70	H 6,30
	Gef. „ 94,05	„ 6,71.

Katalytische Hydrierung des Colchicins, Colchiceins und Oxycolchicins.

(Experimentell bearbeitet von *H. Schiele* und *W. Bredenbeck.*)

Octohydro-colchicin (XVII). 3 g trocknes, amorphes Colchicin wurden in reinem Eisessig gelöst und nach Zusatz von 1 g Platinmohr mit Wasserstoff geschüttelt; 3 Mol. Wasserstoff wurden innerhalb 2 Stunden, ein viertes erst im Laufe eines Tages aufgenommen; eine weitere Aufnahme von Wasserstoff fand nicht statt. Die ursprünglich gelbe Lösung war nunmehr farblos geworden; nach dem Filtrieren wurde sie im Vakuum auf ein kleines Volum eingedampft; auf Zusatz von Wasser fiel ein weißer Stoff aus, der aus Essigester mehrmals umkrystallisiert den Schmelzp. 125—126° zeigte. Die Ausbeute an krystallisiertem Rohprodukt betrug 80 Proc.

0,0999 g Subst.: (im Vakuum bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet): 0,2371 g CO_2, 0,0722 g H_2O. — 0,1018 g Subst.: 0,2320 g AgJ.

$C_{22}H_{33}O_6N$	Ber. C 64,83	H 8,16	$4OCH_3$ 30,47
	Gef. „ 64,75	„ 8,09	„ 30,12.

Gegen verd. Salzsäure und gegen verd. Kalilauge ist das Octo-hydro-colchicin weit beständiger als das Colchicin; mit Hydroxylamin scheint es nicht zu reagieren, mit Essigsäureanhydrid läßt sich kein leicht krystallisierendes Derivat erhalten.

Octohydro-Colchicein (XVIIa): Eine Lösung von 3 g Colchicein in Eisessig wurde nach Zusatz von 1 g Platinmohr mit Wasserstoff geschüttelt. Die Hydrierung war nach ungefähr 8 Stunden zu Ende, die Aufnahme betrug 4 Mol. Wasserstoff auf 1 Mol. Colchicein. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand zunächst aus Essigester und dann aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert. Hierbei stieg der zunächst sehr unscharfe Schmelzpunkt auf

Digitized by Google

198—200°. Der Stoff ist löslich in Methyl- und Äthylalkohol schwer löslich in kaltem Essigester und kaltem Wasser.

3,368 mg Subst.: 7,908 mg CO_2, 2,426 mg H_2O. — 3,060 mg Subst.: 5,506 mg AgJ.

$C_{21}H_{21}O_6N$	Ber. C 64,09	H 7,94	$3OCH_3$	23,66.
	Gef. „ 64,06	„ 8,06	„	23,78.

Das Octohydro-colchicein gibt keine Eisenchloridreaktion mehr; gegen Hydroxylamin ist es indifferent.

Das *Acetylderivat* wurde mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bereitet, es krystallisiert aus Äther-Petroläther in feinen Nadeln und schmilzt nach dem Trocknen im Vakuum bei 160—161°.

3,407 mg Subst.: 7,944 mg CO_2, 2,337 mg H_2O.

$C_{23}H_{23}O_7N$	Ber. C 63,42	H 7,64	
	Gef. „ 63,60	„ 7,67.	

Octohydro-oxy-colchicin[1]): Eine Lösung von 2,15 g Oxy-colchicin in Eisessig wurde nach Zusatz von 1,2 g Platinmohr mit Wasserstoff geschüttelt; nach 8 Stunden waren 4 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Filtrieren und Eindampfen der Lösung im Vakuum wurde der Rückstand aus Essigester mehrmals umkrystallisiert und so in seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 267—268° erhalten.

4,239 mg Subst.: 9,789 mg CO_2, 2,58 mg H_2O. — 0,0978 g Subst.: 0,2180 g AgJ.

$C_{22}H_{21}O_7N$	Ber. C 62,68	H 7,42	$4OCH_3$	29,46
	Gef. „ 63,00	„ 6,81	„	29,46.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und dem Japanausschuß der Notgemeinschaft spreche ich meinen Dank aus für die Gewährung der Mittel zur Durchführung dieser Arbeit.

---

[1]) Das Oxy-colchicin (XII) liefert ein Semicarbazon, das aus Methylalkohol in dünnen, weißen Blättchen krystallisiert und bei 220—223° schmilzt.

2,976 mg Subst. (im Vakuum bei 110° getrocknet): 0,297 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{23}H_{26}O_7N_4$ Ber. N 11,91 Gef. 11,73.

Digitized by Google

Über das Kohlensuboxyd[1]);

[Zur Darstellung. — Polymerisation. — Gemischte Malonsäureanhydride. — Kohlensuboxyd und organische Säuren. — Kohlensuboxyd und Malonsäure. Bimolekulares (?) Malonsäure-thio-anhydrid. — Ketenthiocarbonsäure.]

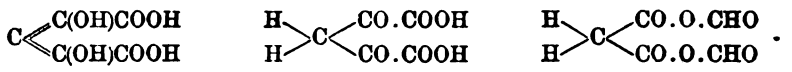
von *Otto Diels, Rudolf Beckmann* und *Gerrit Tönnies.*

Mit 3 Figuren im Text.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingelaufen am 14. Juni 1924).

Nach den Beobachtungen von O. Diels und L. Lalin[2]) entsteht aus Kohlensuboxyd und *Ameisensäure* eine krystallinische Verbindung, für die eine der drei Formeln:



anzunehmen ist.

Auch *Essigsäure* lagert sich, wie damals gefunden wurde, an Kohlensuboxyd an, vermutlich unter Bildung eines gemischten Essigsäure-Malonsäure-anhydrids $H_2C(CO.O.CO.CH_3)_2$ und es schien sich hier ein Weg zur Gewinnung von Malonsäureanhydrid zu bieten.

Inzwischen ist durch das Verfahren von E. Ott und K. Schmidt[3]) das Kohlensuboxyd leichter zugänglich geworden, und so haben wir die Bemühungen zur Darstellung von Malonsäureanhydrid fortgesetzt[4]).

---

[1]) Vgl. die früheren Mitteilungen: B. **39**, 689 (1906). — B. **40**, 355 (1907). — B. **41**, 82 (1908). — B. **41**, 1233 (1908). — B. **41**, 3426 (1908). — B. **50**, 753 (1917).

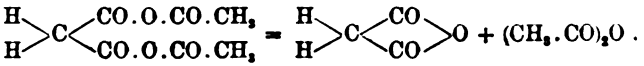
[2]) B. **41**, 3430 (1908).

[3]) B. **55**, 2126 (1922).

[4]) Die Kosten der z. T. recht teuren Versuche und zur Anschaffung von Apparaten wurden teils aus Mitteln, die die Kieler „Universitätsgesellschaft" zur Verfügung gestellt hatte, teils aus einer Stiftung des „Japan-Ausschusses" bestritten. — Für alle Zuwendungen sprechen wir unseren besten Dank aus.

Digitized by Google

Dabei zeigte sich, daß — entsprechend den älteren Angaben[1]) — das aus Kohlensuboxyd und Essigsäure gebildete Additionsprodukt *im Hochvakuum bereits bei Zimmertemperatur große Mengen von Essigsäureanhydrid abspaltet*, so daß man auf folgenden Reaktionsverlauf schließen könnte:



Diese Annahme scheint indessen nicht zuzutreffen, denn auch bei lange fortgesetzter Behandlung des Reaktionsprodukts im Hochvakuum gelingt es nicht, zu einem Rückstande zu gelangen, der den Rest der Essigsäure *nicht* mehr enthält.

Der Rückstand reagiert unter allen Umständen mit Wasser unter lebhafter Erwärmung und unter Bildung von *Malonsäure und Essigsäure*, wobei besonders zu betonen ist, daß beide Säuren erst durch die Behandlung mit Wasser gebildet werden.

Man wird daher in dem Rückstand — trotz der Abspaltung von Essigsäureanhydrid — noch immer ein *gemischtes Essigsäure-Malonsäureanhydrid* etwa der Zusammensetzung:

$$HOOC.CH_2.CO.O.CO.CH_3$$

anzunehmen haben.

In sehr kleiner — für eine nähere Untersuchung leider unzureichender — Menge beobachtet man außerdem bei der Reaktion zwischen Kohlensuboxyd und Essigsäure die Entstehung einer krystallinischen Substanz, deren Zusammensetzung auf eine aus 1 Mol Kohlensuboxyd und 1 Mol Essigsäure zusammengesetzte Verbindung hinweist, die aber nicht den Charakter eines gemischten Anhydrids besitzt.

Nach diesen Erfahrungen lag es nahe, den Versuch zu machen, auch andere Säuren für die Bildung gemischter Anhydride mit Malonsäure heranzuziehen, um vielleicht in diesen für den Übergang in Malonsäureanhydrid gefügigere Verbindungen zu gewinnen.

So wurde auch das Verhalten von *wasserfreier Oxalsäure* und von *Malonsäure* gegen Kohlensuboxyd studiert. Bei beiden Säuren ist indessen — wie vorweg bemerkt sei — der Verlauf der Reaktion ein anderer.

---

[1]) B. **41**, 3433 (1908). — Vgl. auch E. Ott, A. **401**, 175 (1913).

Digitized by Google

Bei der Reaktion mit *Oxalsäure*, die in reinem *Aceton* vorgenommen wurde, beobachtet man die regelmäßige Entwicklung eines aus Kohlendioxyd und Kohlenoxyd bestehenden Gases, und es gelingt als Reaktionsprodukt eine Verbindung zu isolieren, die mit dem zuerst von Meldrum[1]) dargestellten, später von E. Ott[2]) untersuchten, aus Malonsäure und Aceton entstehenden Lacton der β-Oxy-isopropyl-malonsäure:

$$(CH_3)_2 = \begin{matrix} C—CH.COOH \\ | \quad | \\ O—CO \end{matrix}$$

identisch ist.

Kohlensuboxyd spaltet also zunächst aus der Oxalsäure Wasser ab, worauf das Oxalsäureanhydrid C_2O_3 — wie schon oft beobachtet — in ein Gemenge von CO und CO_2 zerfällt. Die sich hierbei bildende Malonsäure reagiert dann in statu nascendi sofort mit dem Aceton unter Bildung des erwähnten Lactons.

Nach diesen Beobachtungen erschien es nicht ausgeschlossen, daß das Suboxyd imstande ist, auch der *Malonsäure* 1 Mol Wasser zu entziehen, so daß auf diese Weise 2 Moleküle eines monomeren oder 1 Mol eines dimeren Malonsäureanhydrids entstehen könnten:

$$C_3O_2 + CH_2(COOH)_2 = 2\,CH_2\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}O \quad \text{bzw.} \quad CH_2\begin{matrix} CO.O.CO \\ CO.O.CO \end{matrix}CH_2 .$$

Dies ist nun zwar nicht der Fall, aber die beiden Verbindungen wirken in einer anderen, sehr merkwürdigen Art aufeinander ein, die zweifellos *mit der Neigung des Kohlensuboxyds zur Polymerisation* im Zusammenhang steht und uns bis zu einem gewissen Grade über die Art dieses Polymerisationsvorganges Aufschluß gibt.

Die Leichtigkeit, mit der sich Kohlensuboxyd polymerisiert, ist bereits in der ersten Mitteilung[3]) hervorgehoben worden. Später haben dann aber E. Ott und K. Schmidt[4]) darauf hingewiesen, daß das nach ihrem Verfahren gewonnene Kohlensuboxyd die Fähigkeit zur Polymerisation *nicht* besitzt. Sie

---

[1]) Journ. chem. Soc. **93**, 601 (1908). [2]) A. **401**, 159.
[3]) B. **39**, 697 (1906). [4]) B. **55**, 2128 (1922).

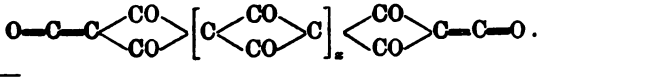
Digitized by Google

haben daraus geschlossen, daß „es wohl keinem Zweifel mehr unterliegen kann, daß die geringe Haltbarkeit der mit Hilfe von Phosphorpentoxyd dargestellten Kohlensuboxyd-Präparate auf eine Verunreinigung durch Phosphor-Verbindungen zurückzuführen ist."

Diese Annahme der beiden Forscher ist irrig. Es hat sich gezeigt, daß auch das nach ihrer Angabe durch thermische Zersetzung des Diacetyl-weinsäure-anhydrids — also bei *Abwesenheit jeder Spur von Phosphorverbindungen* — hergestellte Kohlensuboxyd *sich mit genau derselben Schnelligkeit polymerisiert, wie das nach den früheren Angaben gewonnene.* Durch diese Beobachtung werden auch die von den genannten Autoren geäußerten Vermutungen über die Rolle, die das in dem käuflichen Phosphorpentoxyd enthaltene, flüchtige Oxyd P_4O_6 bei der Polymerisation spielen soll, hinfällig.

Die Tatsache, daß die Herren Ott und Schmidt Präparate von Kohlensuboxyd dargestellt haben, die sich monatelang unverändert gehalten haben, ist *vielleicht* darauf zurückzuführen, daß sie sie von anderen Verunreinigungen — möglicherweise Essigsäure[1]) — *besonders sorgfältig* befreit haben.

Nach häufig angestellten Beobachtungen polymerisiert sich Kohlensuboxyd — gleichgültig, wie es gewonnen ist — in einer Lösung von reinem Äther nach kurzer Zeit zu dem prachtvoll carminrot gefärbten Polymeren, das, falls es rein ist, in kaltem Wasser mit *tiefeosinroter* Farbe[2]) löslich ist. Über die chemische Natur dieses Körpers konnten zwar sichere und begründete Vorstellungen bis jetzt nicht gewonnen werden; wenn man aber die höchst auffallende *Farbe* und den ihm zweifellos eigentümlichen *Keten*charakter in Betracht zieht, so dürfte die Annahme, daß sich eine größere — vorläufig unbekannte — Zahl von Vierringen etwa in folgender Art:



[1]) Vielleicht handelt es sich noch um eine andere Verunreinigung, da auch das auf dem allerersten Wege — aus Malon*ester* und Phosphorpentoxyd — hergestellte Kohlensuboxyd — also auch bei Ausschluß von Essigsäure — sich polymerisiert.

[2]) B. **39**, 697 (1906).

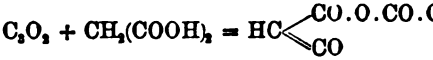
Digitized by Google

aneinander geschlossen haben, zum mindesten nicht jeder Wahrscheinlichkeit entbehren.

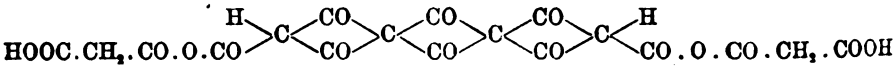
Es zeigt sich nun, daß die in Äther — oder auch in Essigester — glatt verlaufende Polymerisation des Kohlensuboxyds *bei Gegenwart von wasserfreier Malonsäure ausbleibt.*

Statt des carminrot gefärbten Polymeren bildet sich ein hellgelbes, pulvriges, außerordentlich hygroskopisches Produkt *vom Charakter eines gemischten Anhydrids.*

Seine Bildung läßt sich entweder so erklären, daß zunächst 1 Mol Malonsäure mit 1 Mol Kohlensuboxyd unter Bildung eines gemischten Anhydrids — gleichzeitig von Ketencharakter — zusammentritt:

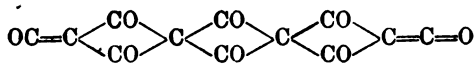


worauf dann aus 2 Molekülen dieses Reaktionsproduktes unter Einlagerung zweier weiterer Moleküle Kohlensuboxyd ein kompliziert gebautes, gemischtes Anhydrid (I) gebildet wird:



I

Oder aber, es tritt zunächst Polymerisation des Kohlensuboxyds bis zu einer aus 4 Molekülen bestehenden Stufe:

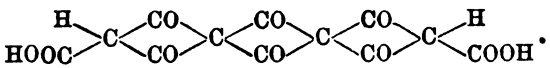


ein, an die dann im weiteren Verlauf der Reaktion 2 Mol Malonsäure — unter Bildung von I gebunden werden.

Jedenfalls entspricht die Zusammensetzung und das Verhalten des Reaktionsprodukts der angenommenen Strukturformel.

Mit *Wasser* reagiert es unter heftiger Erhitzung, wobei eine rote Lösung entsteht, aus der sich unter gleichzeitiger, langsamer Entwicklung von Kohlendioxyd *Malonsäure* abscheidet.

Die Bildung der letzteren ist ohne weiteres verständlich, aber auch die Abspaltung von Kohlendioxyd erscheint bei einer Säure der Konstitution II



II

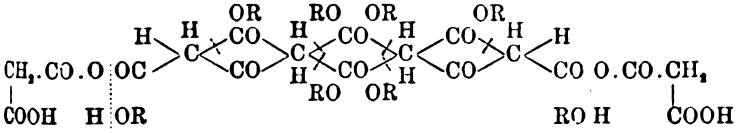
Digitized by Google

nicht überraschend. Ebenso ist es begreiflich, daß der sicheren Charakterisierung des zurückbleibenden, eigentümlich gebauten Spaltstücks erhebliche Schwierigkeiten im Wege stehen werden

Auch mit *Alkoholen* reagiert das gemischte Anhydrid sehr lebhaft. Hierbei vollzieht sich die Spaltung nach zweierlei Richtung: *Einmal werden die entsprechenden Malonester gebildet*, während das zweite Spaltstück unter Abspaltung von Kohlendioxyd zerfällt und sich einer genaueren Charakterisierung bis jetzt entzogen hat. In geringerem Maße verläuft aber die Spaltung auch in der Weise, *daß der Alkoxyl-Rest des betreffenden Alkohols an den Komplex des polymeren Kohlensuboxyds* herantritt. So haben sich unter Verwendung von *Methyl-*, *Äthyl-* und *Propylalkohol* die II entsprechenden Ester gewinnen lassen.

Bei der aus *Äthylalkohol* entstehenden Verbindung, die sich durch Schmelzpunkt und Löslichkeit besonders gut eignet, ließ sich das *Molekulargewicht* nach verschiedenen Methoden einwandfrei und *in Übereinstimmung mit der angenommenen Struktur feststellen.*

Auch die Bildung reichlicher Mengen von *Acetondicarbonsäure-dimethyl-* bzw. *-diäthylester* bei der Einwirkung von *Methyl-* bzw. *Äthylalkohol* auf das kompliziert gebaute, gemischte Anhydrid findet eine einfache Deutung durch die obige Formel. Es handelt sich danach um eine tiefgreifende *Alkoholyse* des gelben Anhydrids, etwa im Sinne des folgenden Zerfalls:



$$2\,CH_2(COOH)_2 + 2\,CO(OR)_2 + 2\,RO_2C.CH_2.CO.CH_2.CO_2R\,.$$

Man wird in der Existenz des gelben Anhydrids und der daraus isolierbaren Spaltprodukte bis zu einem gewissen Grade eine Bestätigung der Richtigkeit der über die Struktur des polymeren Kohlensuboxyds geäußerten Vermutungen erblicken dürfen. —

Ein anderes, bisher noch nicht in Angriff genommenes Problem, dessen Lösung interessante Resultate versprach, ist das Verhalten von *Kohlensuboxyd gegen Schwefelwasserstoff.*

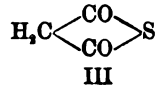
Digitized by Google

Beim Studium dieser Reaktion hat sich gezeigt, daß für ihren Verlauf das Mengenverhältnis der beiden Stoffe von großer Bedeutung ist.

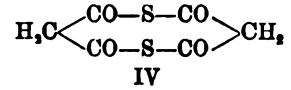
Bei Gegenwart eines *Überschusses von Schwefelwasserstoff* bilden sich beträchliche Mengen von *Thioessigsäure*, die ihre Entstehung wohl einem Zerfall der primär gebildeten Dithiomalonsäure verdankt:

$$C_3O_2 + 2\,H_2S = H_2C(COSH)_2 = COS + CH_3COSH\,.$$

Werden dagegen die beiden Komponenten im Verhältnis 1:1 der Reaktion überlassen, so erhält man in großen, fast farblosen Krystallen eine Substanz von der Zusammensetzung eines *Malonsäure-thio-anhydrids* (III):



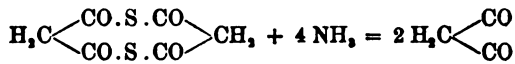
III



IV

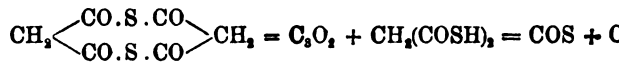
Ihre Eigenschaften lassen aber keinen Zweifel daran, daß ihre Molekulargröße *diesem einfachsten Ausdrucke nicht* entspricht. Wahrscheinlich ist das einfache Molekulargewicht zu verdoppeln, so daß es sich um ein *bimolekulares Thioanhydrid*, vermutlich von der Struktur IV handeln wird. Der symmetrische Bau des Moleküls würde die verhältnismäßig große Beständigkeit der Verbindung gut erklären.

Von *Wasser* und *Alkoholen* wird sie in der Kälte kaum angegriffen, wohl aber von *Ammoniak*, wobei das *Ammoniumsalz der Thiomalonamidsäure* entsteht:



Mit *Anilin* reagiert sie unter lebhafter Entwicklung von *Schwefelwasserstoff* und Bildung von *Malonanilid*.

Beim Erhitzen im Hochvakuum wird neben *Kohlensuboxyd vor allem Thioessigsäure* gebildet, wobei jedenfalls wieder Dithiomalonsäure als Zwischenprodukt eine Rolle spielt:



Digitized by Google

Besonders interessant verläuft *der thermische Zerfall des bi(?)molekularen Thioanhydrids bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd.* Man beobachtet dann nebeneinander die Entstehung von *Kohlensuboxyd, Schwefelwasserstoff, Kohlensubsulfid, Kohlenoxysulfid* und in ziemlich großer Menge eine *ungewöhnlich schön krystallisierende,* aber *sehr wenig haltbare,* niedrig schmelzende, schwach gelblich gefärbte Verbindung von stechendem Geruch. *Sie hat dieselbe Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial, aber die einfache Molekulargröße.*

Es könnte sich danach um das monomolekulare Malonsäurethioanhydrid handeln, das nach folgender Gleichung entstehen könnte:

$$CH_2\begin{matrix}CO.S.CO\\CO.S.CO\end{matrix}CH_2 = C_3O_2 + H_2S + H_2C\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}S\,.$$

Allein mancherlei Erwägungen und Beobachtungen sprechen gegen diese Auffassung.

Zunächst müßte es auffallen, daß sich ein solches monomolekulares Thioanhydrid ohne besondere Schwierigkeiten gewinnen läßt, während bisher alle Bemühungen zur Darstellung des einfachen Malonsäureanhydrids gescheitert sind.

Schwerwiegender ist die Beobachtung, daß, während das bimolekulare Ausgangsmaterial *chemisch indifferent* ist, die monomolekulare Verbindung einen *deutlich sauren Charakter* besitzt.

Dies zeigt sich z. B. darin, daß sie in einem indifferenten Lösungsmittel mit reinem *Dimethylanilin* sofort unter Erwärmung reagiert. Nimmt man dazu ihre große Unbeständigkeit, so dürfte die Auffassung der Substanz als *Keten-thiocarbonsäure* V begründeter erscheinen.

Von *Wasser* wird sie unter starker Erwärmung und *Abspaltung von Schwefelwasserstoff* in Malonsäure verwandelt:

$$\text{V} \qquad OC = CH.COSH + 2\,H_2O = H_2S + CH_2(COOH)_2\,.$$

Vermeidet man bei der Einwirkung des Wassers jegliche Erwärmung, *so unterbleibt zunächst die Entwicklung von Schwefelwasserstoff* und es bildet sich eine krystallinische Verbindung, die wohl *Monothiomalonsäure* vorstellt:

$$OC = CH.COSH + H_2O = CH_2\begin{matrix}COOH\\COSH\end{matrix}\,.$$

Digitized by Google

Beim Erhitzen mit Wasser tritt dann Schwefelwasserstoff aus und es entsteht Malonsäure. —

Die Auffindung der neuen schwefelhaltigen Abkömmlinge der Malonsäure regt nach verschiedenen Richtungen zu weiteren Versuchen an. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die Darstellung der oben erwähnten Monothiomalonsäure und der Dithiomalonsäure einen neuen Weg zu dem von Béla v. Lengyel[1]) entdeckten, später von A. Stock und P. Praetorius[2]) eingehend untersuchten Kohlensubsulfid C_3S_2 bahnen wird. Man darf aber weiter hoffen, von der Ketenthiocarbonsäure oder der Monothiomalonsäure zu einer Verbindung O=C=C=C=S zu gelangen, die wegen ihrer Mittelstellung zwischen Kohlensuboxyd und Kohlensubsulfid besonderes Interesse verdient. —

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung des Kohlensuboxydes.

Eine Steigerung der Ausbeute von 40 Proc. auf 55—60 Proc. nach dem von Ott und Schmidt[3]) angegebenen Verfahren hat sich erzielen lassen:

1. Dadurch, daß zur besseren Abtrennung der Essigsäure ein durch Alkohol und flüssige Luft auf − 70° gekühltes Glasgefäß zwischen die erste in Eis-Kochsalzmischung tauchende Vorlage und das zum Auffangen von

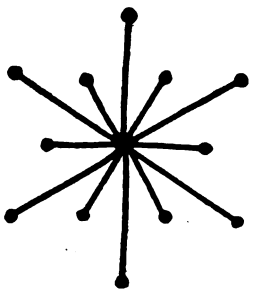


Fig. 1.

Kohlensuboxyd und CO_2 dienende, durch flüssige Luft gekühlte Gefäß geschaltet wurde;

2. durch Verdoppelung der Länge des glühenden Zersetzungsdrahtes im Hals des Reaktionskolbens.

---

[1]) B. 26, 2960 (1893).
[2]) B. 45, 3568 (1912).
[3]) B. 55, 2126 (1922).

Digitized by Google

Dies gelingt auf einfache Weise dadurch, daß man das den Zersetzungsdraht tragende Glasgerüst oben und unten mit der doppelten Anzahl von Glashaken versieht, von denen die eine Hälfte halb so lang ist, wie die andere. Der Querschnitt dieses den gespannten Draht aufnehmenden Trägers entspricht der durch die vorstehende Figur wiedergegebenen Anordnung.

Wir kommen mit einmaliger Destillation des Rohproduktes unter Atmosphärendruck aus und vermeiden durch Zurückhaltung der Essigsäure deren nachträgliche, verlustbringende Reaktion mit dem Suboxyd.

Polymerisation des Kohlensuboxyds.

6 g Kohlensuboxyd werden in einem Einschlußrohr mit 15 ccm reinem Äther einige Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald gelb, dann rot und scheidet schließlich in reichlicher Menge einen pulvrigen, leuchtend carminroten Niederschlag aus. Dieser wird möglichst rasch filtriert, mit Äther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

0,0945 g Subst.: 0,1747 g CO_2, 0,0192 g H_2O. — 0,1136 g Subst.: 0,2170 g CO_2, 0,0192 g H_2O.

$(C_3O_2)_x$	Ber. C	52,94		H —	
	Gef. „	50,43	50,02	„ 2,27	1,81

Die Mängel der Analyse sind zweifellos darauf zurückzuführen, daß das reine polymere Kohlensuboxyd mit großer Begierde Wasser aufnimmt.

Die schon früher gemachte[1]) Beobachtung, daß nur die reinsten Formen von polymerem Kohlensuboxyd sich in kaltem Wasser mit äußerst intensiver eosinroter Farbe lösen, wurde wiederum bestätigt.

Kohlensuboxyd und Essigsäure.

1. *Kohlensuboxyd und Essigsäure.*

Kohlensuboxyd wurde unter den verschiedenartigsten Reaktionsbedingungen — in flüssigem Schwefeldioxyd, Äther, Acetonitril und Essigsäureanhydrid — mit reiner Essigsäure zur Reak-

[1]) B. **39**, 697 (1906).

Digitized by Google

tion gebracht. Beim Aufarbeiten der Reaktionsprodukte wurden stets reichliche Mengen von Essigsäureanhydrid erhalten. Der bei der Destillation im Hochvakuum schließlich verbleibende Rückstand reagiert mit Wasser unter lebhafter Erwärmung und unter Bildung von Essig- und Malonsäure.

Bei Verwendung von flüssigem Schwefeldioxyd als Lösungsmittel bei der Reaktion zwischen Kohlensuboxyd und Essigsäure bildet sich in sehr geringer Ausbeute eine krystallinische Substanz, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wenig siedendem Acetonitril farblose Nädelchen vorstellt. Sie färben sich beim Erhitzen im Capillarrohr von etwa 115° ab rot und schmelzen bei 124—125°.

Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1070 g Subst.: 0,1807 g CO_2 0,0294 g H_2O.

Gef. C 46,07 H 3,07.

Die Verbindung ist schwer löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Benzol und läßt sich aus warmem Essigester, Acetonitril und Chloroform bequem umkrystallisieren.

2. *Kohlensuboxyd und Oxalsäure.*

Werden 5,5 ccm Kohlensuboxyd mit einer Lösung von 18 g wasserfreier Oxalsäure in 90 ccm reinem Aceton zunächst bei — 20° zusammengebracht und dann mehrere Tage bei 0° sich selbst überlassen, so beobachtet man eine langsame, aber regelmäßige Gasentwicklung. Nach 6 Tagen kommt diese zum Stillstand; die Lösung hat eine gelbe Farbe angenommen und der Geruch nach Kohlensuboxyd ist verschwunden. Beim Eindunsten der Flüssigkeit im Vakuum hinterbleibt in reichlicher Menge ein krystallinisches Produkt, das mit auf — 20° gekühltem Äther durchgeschüttelt, abgesaugt, mit Äther gewaschen, getrocknet und zur Reinigung aus siedendem Wasser umkrystallisiert wird.

0,1503 g Subst. (über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet): 0,2741 g CO_2, 0,0836 g H_2O.

$C_6H_8O_4$ Ber. C 50,00 H 5,55
Gef. „ 49,75 „ 6,22.

β-Oxy-isopropyl-malonsäure-lacton bildet farblose, kräftige Nadeln, die bei 96—97° unter beginnender Zersetzung schmelzen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech entsteht zu-

Digitized by Google

nächst eine klare Schmelze, die sich beim weiteren Erhitzen unter Gasentwicklung alsbald rot färbt, wobei man gleichzeitig deutlich den Geruch nach Kohlensuboxyd bemerkt. Es hinterbleibt schließlich ein kohliger, schwer verbrennlicher Rückstand.

3. *Kohlensuboxyd und Malonsäure.*

Die Reaktion zwischen Kohlensuboxyd und Malonsäure ist zwar häufig mit gutem Erfolge in absolutem *Äther* ausgeführt worden, versagt indessen bisweilen aus unbekannten Gründen. *Sicher* gelingt sie dagegen unter Verwendung von *Essigester* als Lösungsmittel, wenn man sich ganz genau an die folgende Vorschrift hält:

Zu 2 Molekülen Kohlensuboxyd (bei den einzelnen Versuchen wurden Mengen von 10—20 g benutzt) wird die achtfache Anzahl Kubikzentimeter reinen Essigesters (auf das Peinlichste nach der Vorschrift von Wade[1]) gereinigt und getrocknet) und etwas mehr als 1 Mol *fein pulverisierte*

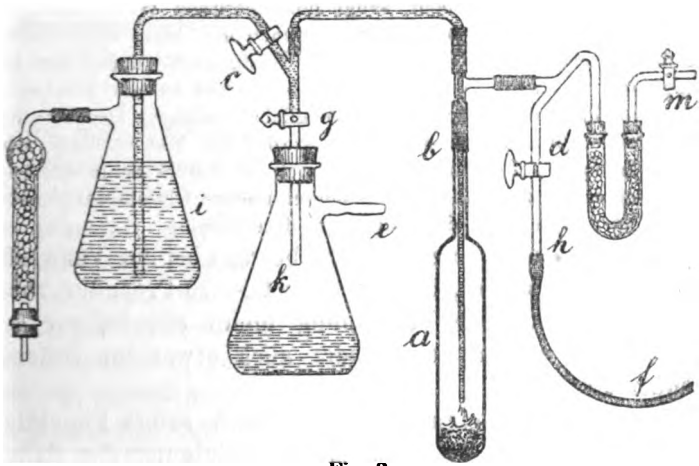


Fig. 2.

trockne Malonsäure hinzugefügt. Das Reaktionsgefäß *a*, dessen Form aus Figur 2 ersichtlich ist, wird mit einem Stückchen Gummischlauch und einem gut passenden Glasstab dicht verschlossen, der Inhalt tüchtig durcheinander geschüttelt und das Gefäß — aufrecht stehend — sich selbst überlassen. Nach etwa 12 Stunden beginnt die Lösung sich langsam gelb zu färben, die Farbe vertieft sich dann langsam und die Lösung wird all-

[1]) Soc. 87, 1656 (1905).

Digitized by Google

mählich undurchsichtig und kolloidal getrübt. Der zu Beginn des Versuches ungelöst am Boden des Gefäßes liegende Anteil der Malonsäure verschwindet, wenn man die Reaktionsflüssigkeit häufig durchschüttelt, in dem Maße, wie die Reaktion fortschreitet. Nach 2—3 Tagen ballt sich das Reaktionsprodukt zusammen und beginnt teils zu Boden zu sinken, teils sich als kompakte Masse an die Wandungen des Glasgefäßes anzulegen. Wenn die Malonsäure vollständig verschwunden ist und die Menge des Niederschlages sich nicht mehr vermehrt, wird der Gummiverschluß geöffnet, zu der Reaktionsmasse $^1/_4$ des Volumens an reinem Äther hinzugefügt und der z. T. an der Glaswandung fest haftende Niederschlag mit einem langen, starken Kupferdraht losgestoßen und zerkleinert. Hierauf wird das Reaktionsgefäß *a* bei *b* an die Vorrichtung zum Auswaschen des Niederschlages unter Ausschluß von Feuchtigkeit angeschlossen, Hahn *c* und *d* geschlossen, *e* durch den Schlauch *f* mit der Pumpe verbunden und dann bei geöffneten Hähnen *g* und *m* die stark gefärbte Mutterlauge aus dem Reaktionsgefäß *a* vorsichtig von dem Niederschlage abgesaugt. Alsdann wird *g* und *m* geschlossen, der Schlauch *f* bei *h* angesetzt und nun bei geöffneten Hähnen *c* und *d*, reiner, absolut trockener Äther aus der Flasche *i* in das Reaktionsgefäß *a* herübergesaugt, bis dieses zu $^3/_4$ damit gefüllt ist. Man schüttelt nun den Niederschlag mehrere Minuten mit dem Äther, läßt ihn dann absitzen, saugt die ätherische Waschflüssigkeit in den Kolben *k* und wiederholt das Auswaschen mit Äther noch dreimal in genau der gleichen Weise. Nachdem der letzte Anteil der Waschflüssigkeit abgesaugt ist, wird das Reaktionsgefäß *a* direkt an eine Hochvakuumpumpe angeschlossen und so lange bei möglichst niedrigem Druck evakuiert, bis das Reaktionsprodukt staubtrocken geworden ist. Man verbindet schließlich die Öffnung des Reaktionsgefäßes durch ein kurzes Schlauchstück mit dem Hals einer ganz trocknen, mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen Schüttelbirne und schüttet das Pulver in diese hinein.

Die Ausbeute ist ungleich, und beträgt bei der Verwendung von Äther 20—55 Proc., in Essigester 60—70 Proc. der Theorie.

Die so gewonnene Verbindung bildet ein *äußerst hygroskopisches Produkt* von gelber oder auch etwas ins bräunliche spielender Farbe.

Wegen dieser Neigung, aus der Luft sofort Feuchtigkeit anzuziehen und weil kein Mittel zur Reinigung der Substanz gefunden werden konnte, sind ganz scharfe und übereinstimmende Analysenzahlen nicht erhalten worden.

0,2920 g Subst.: 0,4629 g CO_2, 0,0704 g H_2O. — 0,1560 g Subst.: 0,2594 g CO_2, 0,0440 g H_2O. — 0,1676 g Subst.: 0,2807 g CO_2, 0,0387 g H_2O. — 0,1661 g Subst.: 0,2838 g CO_2, 0,0266 g H_2O. — 0,1563 g Subst.: 0,2566 g CO_2, 0,0351 g H_2O. — 0,1930 g Subst.: 0,3211 g CO_2, 0,0407 g H_2O.

$C_{16}H_8O_{16}$

Ber. C 45,00 H 1,68

Gef. „ 43,25, 45,36, 45,71, 46,61, 44,79, 45,39 „ 2,70, 3,16, 2,58, 1,79, 2,51, 2,36.

Digitized by Google

Das hygroskopische Produkt ist in allen indifferenten Lösungsmitteln, wenn sie rein sind, unlöslich, so z. B. in Äther, Chloroform, Essigester, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin und Acetonitril.

Es besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zerfließt unter Braunfärbung und Zersetzung bei ungefähr 60°. Beim Übergießen mit Wasser tritt lebhafte Erwärmung ein, und es findet *Abspaltung von Kohlendioxyd* statt. Aus der dunkelbraun gefärbten, wäßrigen Lösung krystallisiert *Malonsäure* aus.

Entsprechend wird aus der Verbindung mit *Anilin Malonanilid*, mit *Phenylhydrazin* Malonyl-bis-phenylhydrazid gewonnen. Das letztere wurde zur sicheren Identifizierung analysiert.

4,362 mg Subst.: 10,21 mg CO_2, 2,290 mg H_2O. — 4,925 mg Subst.: 11,45 mg CO_2, 2,58 mg H_2O. — 4,754 mg Subst.: 0,854 ccm N (17°, 724 mm).

$C_{15}H_{16}O_2N_4$	Ber. C 63,38		H 5,67		N 19,72
	Gef. „ 63,84,	63,41	„ 5,87,	5,86	„ 20,14.

Der Schmelzpunkt liegt in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur bei 186,5°.

Wird die gelbbraun gefärbte, hygroskopische Verbindung ohne Verdünnungsmittel mit einem Alkohol — es sind Methyl-, Äthyl- und n-Propylalkohol zur Verwendung gekommen — zusammengebracht, so findet sofort eine Reaktion unter Wärmeentwicklung statt, die nicht ganz so lebhaft, wie mit Wasser, aber doch recht energisch verläuft und deren Energie beim Methylalkohol weitaus am größten ist. Man erhält in allen Fällen tief rotbraun gefärbte, klare Lösungen, die deutlich den Geruch der betreffenden Malonester zeigen.

a) Reaktion mit Methylalkohol. 10 g der Substanz werden in 20—30 ccm *reinem und trocknem* Methylalkohol, der sich in einer durch Kältemischung auf — 20° gekühlten Stöpselflasche befindet, eingetragen. Dann wird unter guter Außenkühlung, schließlich auf der Maschine geschüttelt, bis sich die Hauptmenge gelöst hat. Von einer eventuell vorhandenen Trübung wird filtriert und das Filtrat etwa 15 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit haben sich am Boden des Gefäßes Krystalle abgeschieden, die man abfiltriert. Aus dem Filtrate gewinnt man beim weiteren Einengen noch eine zweite,

Digitized by Google

kleinere Krystallisation. Die Gesamtausbeute beträgt nur 0,5 bis 0,7 g. Zur Reinigung wurde die Substanz durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Methylalkohol oder Acetonitril gereinigt und zur Analyse bei 100° im Vakuum getrocknet.

4,094 mg Subst.: 7,370 mg CO_2, 1,280 mg H_2O. — 4,291 mg Subst.: 7,715 mg CO_2, 1,400 mg H_2O.

$C_{14}H_8O_{10}$ Ber. C 50,00 H 2,38
Gef. „ 49,10, 49,04 „ 3,49, 3,73.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 183,5°, wobei Zersetzung unter Braun- bis Rotfärbung und Gasentwicklung stattfindet. Erhitzt man die Substanz auf dem Platinblech, so beobachtet man deutlich einen Geruch, der an Naphthol erinnert. Beim Erhitzen in einem Glührörchen tritt der Geruch nach *Kohlensuboxyd* kräftig hervor.

In verdünntem *Alkali* löst sich die Verbindung leicht. Sie gibt in wäßrig-methylalkoholischer Lösung mit *Eisenchlorid* violett-braune Färbung. Im reinen Zustande bildet sie feine, seidig-glänzende palmwedelartig angeordnete Büschel von schwach gelblicher Farbe, die auch nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht verschwindet. Trotzdem ist es möglich, daß diese Färbung auf eine minimale Verunreinigung zurückzuführen ist, da die aus Äthyl- bzw. Propylalkohol gewonnenen Derivate unbedingt farblos sind.

Die dunkelbraun gefärbte *Mutterlauge* wird, nachdem durch Abdunsten im Vakuum die Hauptmenge des überschüssigen Methylalkohols entfernt ist, in einem möglichst guten Hochvakuum destilliert. Trotzdem läßt sich eine partielle, mit Gasentwickelung verbundene Zersetzung nicht ganz vermeiden. Die bis 85° als farblose Flüssigkeit übergehende Fraktion besteht zur Hauptsache aus *Malonsäuredimethylester.*

Das weitere Destillat, das unter starken Druckschwankungen bis etwa 190° übergeht, wird nochmals unter 0,2 mm für sich destilliert. Der Hauptanteil geht hierbei bei einer Badtemperatur von etwa 100° über. In ganz kleiner, für eine Untersuchung nicht ausreichender Menge erhält man bei einer Badtemperatur von 185—220° ein klares, gelbes Destillat, das bei längerem Stehen z. T. krystallinisch erstarrt. Die bei 100°

Digitized by Google

(Badtemperatur) übergegangene Fraktion wird unter 11 mm Druck nochmals destilliert und geht dann bei 128—129° als wasserklare Flüssigkeit von schwachem Geruch über.

0,2075 g Subst.: 0,3639 g CO_2, 0,1113 g H_2O.

$C_7H_{10}O_5$	Ber. C 48,27	H 5,79
	Gef. „ 47,84	„ 6,00.

Das Ergebnis der Analyse und der Siedepunkt der Verbindung deuten auf *Acetondicarbonsäuredimethylester* hin. Zur Identifizierung mit diesem wurde die Substanz nach der Angabe von Petrenko-Kritschenko[1]) in den bei 194° schmelzenden Diphenyl-tetrahydropyron-dicarbonsäure-dimethylester übergeführt.

b) Reaktion mit Äthylalkohol. 10 g des hygroskopischen Produktes werden mit 30—40 ccm auf — 20° gekühltem Äthylalkohol so lange auf der Maschine geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen ist. Die klare braune Flüssigkeit wird dann in derselben Weise aufgearbeitet, wie bei dem Reaktionsprodukt mit Methylalkohol. Zur Analyse wurde die neue Verbindung, die gleichfalls in geringer Ausbeute entsteht, durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol gereinigt und bei 100° im Vakuum getrocknet.

4,629 mg Subst.: 9,020 mg CO_2, 1,900 mg H_2O. — 4,377 mg Subst.: 8,490 mg CO_2, 1,730 mg H_2O.

$C_{10}H_{12}O_{10}$	Ber. C 52,74		H 3,29
	Gef. „ 53,14,	52,90	„ 4,59, 4,42.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,1416 g Subst. in 15,35 g Benzol: 0,120° Depression. — 0,1269 g Subst. in 20,75 g Benzol: 0,080° Depression. — 29,8 mg Subst. in 146,6 mg Campher. Depression 20,5°.

Ber. M 364. Gef. M 384, 382, 397

Der Schmelzpunkt der Äthylverbindung liegt unter Zersetzung bei 150—151°. Sie ist in verdünntem Alkali leicht löslich und gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Bei der Destillation der dunkelbraun gefärbten Mutterlauge unter einem Drucke von 0,2 mm erhält man zunächst eine Fraktion,

[1]) J. pr. Ch. [2] 60, 157 (1899).

Digitized by Google

die bis 85° aufgefangen wird, unter Atmosphärendruck bei 192—196° übergeht und aus *Malonsäurediäthylester* besteht.

Eine zweite Fraktion, die unter 0,2 mm zwischen 93 bis 117° destilliert, geht bei 16—20 mm von 140—155° über. Sie enthält in der Hauptsache *Acetondicarbonsäurediäthylester*, dessen Siedepunkt unter 13 mm zu 140°, bei 10—12 mm zu 135—137° angegeben wird.

Zur Identifizierung wurde daraus nach den Angaben von v. Pechmann[1]) das schön krystallisierende Kupfersalz dargestellt, dessen Schmelzpunkt zu 140—141° gefunden wurde (nach der Literatur: 142—143°).

c) Reaktion mit Propylalkohol. Bei der Darstellung der Propylverbindung arbeitet man zweckmäßig unter denselben Bedingungen wie beschrieben. Die Propylverbindung bildet feine, glänzende, farblose Krystallbüschel und wurde zur Analyse im Vakuum bei 80° getrocknet.

4,175 mg Subst.: 8,530 mg CO_2, 1,970 mg H_2O. — 4,144 mg Subst.: 8,465 mg CO_2, 2,050 mg H_2O.

$C_{18}H_{16}O_{10}$	Ber. C 55,10		H 4,08	
	Gef. „ 55,72,	55,71	„ 5,28,	5,53.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 132—133°. Sie ist ebenso wie die Methyl- und Äthylverbindung in sehr verdünnten Alkalien löslich.

Bi(?)molekulares Malonsäurethioanhydrid.

In einem Einschlußrohr werden unter sorgfältigem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit bei −80° Kohlensuboxyd (10 ccm) und die molekulare Menge — kein Überschuß — vollkommen trockener Schwefelwasserstoff (7,5 ccm) kondensiert. Das Rohr wird dann in flüssiger Luft zugeschmolzen und unter Beachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln 2—3 Tage sich selbst überlassen. Während der Reaktionsdauer der beiden in das Rohr eingeschlossenen Stoffe beobachtet man, daß sich die Flüssigkeit zunächst gelb, dann rot färbt, und schließlich scheiden sich fast farblose Krystalle in dicken schönen Prismen ab. Bei den

[1]) A. 261, 176 (1891).

Digitized by Google

am besten verlaufenden Versuchen besteht der Inhalt des Rohres nach Beendigung der Reaktion aus einer nahezu trocknen Krystallmasse, bei weniger gut gelungener Umsetzung sind die Krystalle von einer Flüssigkeit — in der Hauptsache Thioessigsäure — durchtränkt, und bei mißlungenen Versuchen besteht das Reaktionsprodukt in der Hauptsache aus Thioessigsäure. — Die Krystalle, die sehr fest am Glase zu haften pflegen, werden mit einem Glasstab losgestoßen und mit *reinem, trocknem* Essigester ausgekocht, wodurch die Substanz analysenrein gewonnen wird.

0,2098 g Subst. (im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet): 0,2686 g CO_2, 0,0435 g H_2O. — 0,1985 g Subst.: 0,4508 g $BaSO_4$. — 0,1894 g Subst.: 0,4369 g $BaSO_4$.

$(C_3H_2O_2S)_2$(?)	Ber. C 35,3	H 1,9	S 31,37	
	Gef. „ 35,74	„ 2,37	„ 31,19,	31,68.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt die Substanz nach vorherigem Sintern unter Aufschäumen und Dunkelrotbraunfärbung bei 120—125°.

Wegen der außerordentlich geringen Löslichkeit der Verbindung in nahezu allen zur Verfügung stehenden Lösungsmitteln, war es nicht möglich, das Molekulargewicht nach der kryoskopischen oder ebullioskopischen Methode zu bestimmen.

Ebenso blieben alle Versuche erfolglos, das Molekulargewicht auf chemischem Wege zu ermitteln.

Werden 2 g des fein pulverisierten Anhydrids in reinem Äther suspendiert und tropfenweise mit 2 Mol Anilin vermischt, so setzt alsbald lebhafte Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein und es scheidet sich *Malonanilid* aus.

Ammoniumsalz der Monothiomalonamidsäure. Trägt man in 5 ccm eisgekühltes, konzentriertes wäßriges Ammoniak 3 g des fein pulverisierten Thio-anhydrids in kleinen Portionen ein, so geht es unter starker Erwärmung in Lösung. Die klare Flüssigkeit wird im Vakuum über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur eingedunstet und der farblose, krystallinische Rückstand durch Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol — wobei man längeres Erwärmen sorgfältig zu vermeiden hat — gereinigt.

Digitized by Google

0,1291 g Subst.: 0,1184 g CO_2, 0,0731 g H_2O. — 0,1612 g Subst.: 28,2 ccm N (19°, 775 mm). — 0,2131 g Subst.: 0,3509 g $BaSO_4$.

$C_3H_6O_2N_2S$	Ber. C 26,47	H 5,88	N 20,59	S 23,53
	Gef. „ 25,03	„ 5,06	„ 20,52	„ 22,62.

Thermische Zersetzung. Werden 5 g des Thioanhydrids aus einem Fraktionierkolben, der mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden ist, im Hochvakuum bei 200° destilliert, so geht eine Flüssigkeit über, die zunächst eine gelbrote Farbe besitzt, durch Destillation — der Siedepunkt liegt bei 93° — gereinigt werden kann und sich durch Eigenschaften und Zusammensetzung als *Thioessigsäure* zu erkennen gibt:

0,2041 g Subst.: 0,2327 g CO_2, 0,1074 g H_2O.

C_2H_4OS	Ber. C 31,5	H 5,3
	Gef. „ 31,10	„ 5,75.

Ketenthiocarbonsäure.

In einem etwa 300 ccm fassenden Destillierkolben von der aus Figur 3 ersichtlichen Form werden 10 g des Thioanhydrids mit etwa 100 g Phosphorpentoxyd durch Schütteln

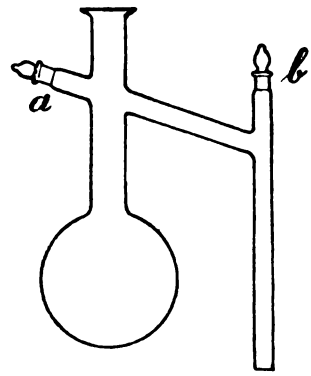


Fig. 3.

innig gemischt. Der Kolben wird dann mit einem längeren durch eine Kältemischung gekühlten Saugglaschen und dieses mit einer in flüssige Luft tauchenden Vorlage verbunden und die Vorrichtung an die Hochvakuumpumpe angeschlossen. Sobald ein gutes Vakuum erzielt ist, wird unter den mit dem Reaktionsgemisch gefüllten Kolben ein auf 200° angeheiztes

Digitized by Google

Ölbad geschoben, worauf alsbald die Umsetzung beginnt. Die Reaktionsmasse färbt sich bräunlich, und in dem Ansatzrohr des Destillationskolbens sowie in dem vorgelegten Saugglöschen setzen sich dicke, diamantglänzende, im Aussehen an Jodphosphonium erinnernde Krystalle ab. Sobald man bemerkt, daß die der Ausmündung des Destillationskolbens am nächsten befindlichen Krystalle sich gelb färben und mit Feuchtigkeit durchtränkt erscheinen, wird der Versuch unterbrochen. Die Krystalle werden dann *sofort* mit einem dicken, festen Platindraht, den man durch die Öffnungen *a* und *b* einführt, herausgestoßen und sofort gewogen. Die Ausbeute beträgt bei gut und glatt verlaufener Umsetzung etwa 4—5 g. — Zur völligen Reinigung wird das Rohprodukt so schnell als möglich aus wenig heißem Benzol umkrystallisiert, rasch auf Ton abgepreßt und nach etwa $^1/_2$ Stunde zur Analyse gebracht.

0,2080 g Subst.: 0,2683 g CO_2, 0,0384 g H_2O. — 0,1844 g Subst.: 0,4200 g $BaSO_4$.

$C_3H_2O_2S$	Ber. C 35,3	H 1,9	S 31,37
	Gef. „ 35,19	„ 2,06	„ 31,28.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,3373 g Subst.: 21,40 g Benzol: 0,77° Depression.

$C_3H_2O_2S$ Ber. M 102 Gef. M 102,4.

Die Verbindung bildet, aus Benzol umkrystallisiert, schwach gelbstichige, außerordentlich stark glänzende Krystallblätter, die beim Erhitzen im Kapillarrohr bei 60° schmelzen.

Sie besitzt einen sehr stechenden und zu Tränen reizenden Geruch, der entfernt an den des Kohlensuboxyds erinnert.

Groß ist die Unbeständigkeit der Substanz. Mitunter verwandeln sich kleine Krystallpartikelchen schon nach wenigen Minuten in eine gelbliche, gleichzeitig stechend und nach Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit. Bisweilen — wenn die Verbindung sehr rein ist und die Krystalle eine erheblichere Größe besitzen — dauert diese Selbstzersetzung auch etwas länger. Stets ist sie aber — auch bei größeren Mengen — in einigen Stunden beendet. Mit *Wasser* und *Alkoholen* reagiert sie augenblicklich unter starker Erwärmung und Bildung farbloser Lösungen.

Löst man 1 Mol der frisch dargestellten Verbindung in trocknem Benzol und fügt eine gleichfalls benzolische Lösung

Digitized by Google

von 1 Mol *reinem Dimethylanilin* hinzu, so erwärmt sich die Mischung deutlich. Gleichzeitig trübt sie sich milchig, und es fällt aus dem Benzol ein schweres, himbeerfarbiges Öl — wohl ein Dimethylanilinsalz — aus. Auch bei längerem Aufbewahren ist es nicht in den krystallinischen Zustand übergegangen.

Werden 0,6 g der bei 60° schmelzenden Verbindung mit 5—10 Tropfen Wasser durchfeuchtet, so geht sie sofort unter heftiger Erhitzung in Lösung. Beim Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure wird Schwefelwasserstoff abgespalten, wie man am Geruch und an der milchigen Ausscheidung von Schwefel in der Schwefelsäure feststellen kann. Nach dem Verdunsten des Wassers hinterbleibt eine kaum gefärbte Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisieren aus wenig siedendem Acetonitril alle Eigenschaften der *Malonsäure* besitzt und mit dieser identisch ist.

Geschlossen am 28. Juli 1924.

Digitized by Google

Zum Problem des Ringschlusses bei Anlagerungsverbindungen.

I. Vielgliedrige cyclische Molekülverbindungen der Zinnhalogenide;

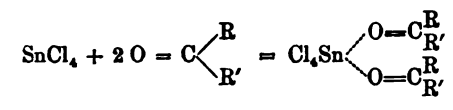
von *Walter Hieber.*

Mit 2 Figuren im Text.

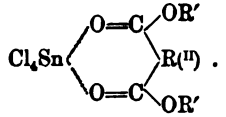
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingelaufen am 28. Juni 1924.)

Es ist eine schon lange bekannte Tatsache, daß Zinntetrachlorid mit Carbonylverbindungen Additionsprodukte gibt, denen ganz allgemein die Zusammensetzung (I)



I



II

zukommt[1]). Von den überaus zahlreichen Carbonylverbindungen des Zinnchlorids ist keine einzige bekannt, in der das Zinn nicht die Koordinationszahl sechs besitzt[2]). Es ist daher stets möglich, einwandfrei eine *Konstitutionsformel* für diese Molekülverbindungen aufzustellen. Enthält eine organische Verbindung zwei Carbonylgruppen, so wird bei der Addition von Zinnchlorid, unter Betätigung der Nebenvalenzen zwischen dem Zinnatom und den beiden Carbonylsauerstoffatomen, ein *Ringschluß* zustande kommen. Es erhebt sich dabei die Frage, inwieweit *sterische Verhältnisse* der betreffenden Carbonylverbindung bei der Bildung derartiger cyclisch konstituierter Molekülverbindungen von Einfluß sind.

[1]) P. Pfeiffer, A. 376, 285 (1910); 383, 92 (1911); 398, 137 (1913); 412, 253 (1916).

[2]) Die Verbindungen, die bei der Reaktion des Zinnchlorids mit o-Oxyketonen und -Chinonen entstehen, gehören nicht zu den in Rede stehenden Anlagerungsverbindungen. Es sind innere Komplexsalze, in denen das Zinn koordinativ 5-wertig ist. B. 44, 2653 (1911); A. 398, 137 (1913).

Digitized by Google

Pfeiffer[1]) machte in dieser Hinsicht die interessante Beobachtung, daß *Zinntetrachlorid mit den Estern der Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Phthalsäure,* sowie mit *Glykoldiacetat* stets nur Additionsverbindungen aus gleichen Molekülen der Bestandteile gibt. In Analogie mit allen bekannten Carbonylverbindungen des Zinnchlorids stellt Pfeiffer für sie die allgemeine Konstitutionsformel II auf und ordnet sie den Metalliaken der 1,2- bzw. 1,3-Diamine und den Metallsalzglykolaten zu.

Vom stereochemischen Standpunkt aus sind diese cyclischen Formulierungen, wenigstens soweit es sich wie bei den Zinnchloridverbindungen von Bernsteinsäure-, Phthalsäure- und Glutarsäureester, sowie von Glykoldiacetat um *Nebenvalenzringe mit 7—9 Ringatomen* handelt, schwer verständlich. Sie widersprechen den für Ringschlüsse geltenden Gesetzmäßigkeiten und stellen in dieser Hinsicht eine ganz einzig dastehende Ausnahme unter den cyclischen Molekülverbindungen dar. Es war daher zu zeigen, ob das Zinntetrachlorid auch sonst zur Bildung derartiger Nebenvalenzverbindungen mit Dicarbonsäureestern befähigt ist, besonders ob diese ganz unabhängig von der Stellung der Carboxäthylgruppen im Molekül zustande kommen.

Zunächst wurde das *Additionsvermögen des Zinnchlorids für die Dimethylester der höheren gesättigten Dicarbonsäuren* (Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain- und Sebacinsäure) untersucht. Die Additionsprodukte bilden sich wie die schon bekannten meist unter deutlicher Wärmeentwicklung aus den Komponenten. Sie enthalten sämtlich auf ein Molekül Zinnchlorid 1 Molekül Dicarbonsäureester. Die Verbindungen stellen gut krystallisierte, farblose Substanzen dar, die sich abgesehen von ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit durch recht große *Stabilität* auszeichnen, wie sich z. B. in ihren relativ sehr hohen Schmelzpunkten zeigt. Diese liegen nicht selten über dem Siedepunkt des Zinnchlorids (114°), während die beiden Komponenten gewöhnlich flüssig sind (Schmelzp. des $SnCl_4$: −33°). Außerdem besitzen die Additionsprodukte bei gewöhnlicher Temperatur einen ganz minimalen Dampfdruck, selbst bei mäßig erhöhten Temperaturen (bis 50°)

[1]) P. Pfeiffer und O. Halperin, Z. a. Ch. 87, 335 (1914).

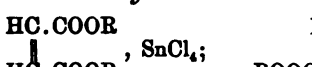
Digitized by Google

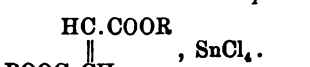
sind sie noch recht stabil, während Zinntetrachlorid außerordentlich leicht flüchtig ist[1]).

Das vollkommen analoge Verhalten der Ester der homologen gesättigten Dicarbonsäuren gegenüber Zinntetrachlorid ist besonders auffallend, wenn man für die Konstitution dieser Verbindungen die *cyclische Formulierung* (Formel II, $R = (CH_2)_n$) in Betracht zieht. Während sonst gerade in der Reihe der gesättigten Dicarbonsäuren gegen die Bildung von Ringen mit mehr als 6 (7) Gliedern ein Widerstand besteht, wie sich bereits in der Anhydridbildung[2]) zeigt, kommen hiernach bei den Zinnchlorid-esteraten mit gleicher Leichtigkeit 5- und 6-Ringsysteme (Oxal- und Malonesterverbindung) wie solche mit 7—13 Gliedern (Sebacinesterverbindung) zustande.

Es war jedoch nicht ausgeschlossen, daß es sich hierbei um ein spezifisches Verhalten der gesättigten Dicarbonsäureester handelt, indem unter dem Einfluß der polaren Gegensätze zwischen dem Zinnatom und den beiden Carbonylsauerstoffatomen die (nicht absolut starren) Kohlenstoffketten verzerrt werden und ringförmige oder räumlich-spiralige Formen annehmen können.

Bei den *Estern stereoisomerer Dicarbonsäuren* war aber jedenfalls zu erwarten, daß die Additionsreaktion mit Zinnchlorid in ganz verschiedener Weise verläuft, je nach der räumlichen Stellung der Carboxalkylgruppen. Dies ist überraschenderweise nicht der Fall; läßt man Zinntetrachlorid auf die *Ester der Fumar- und Malein-säure* einwirken, so bekommt man die *isomeren Additionsprodukte mit gleichem Molverhältnis der Komponenten*:





		Cis	Trans
Schmelzp.	$R=CH_3$	123	91°
„	$R=C_2H_5$	114	81° .

[1]) 2 g Zinnchlorid verflüchtigen sich bei 30 mm Druck und 15° innerhalb 25 Minuten vollkommen, bei 50° bereits nach 3—4 Minuten. Unter denselben Bedingungen (bei 50°) erfuhren 2 g der Verbindung $SnCl_4$. Oxalester (Schmelzp. 82°) selbst nach 2 Stunden eine Gewichtsabnahme von kaum 40 mg (= 2 Proc.).

[2]) M. G. L. Voerman, R. **28**, 265 (1904). Ferner: N. Zelinsky, B. **40**, 3277 (1907); L. Harries u. L. Tank, B. **40**, 4555 (1907); R. Willstätter, B. **42**, 1176 (1910).

Digitized by Google

Man kann die Möglichkeit diskutieren, daß die *Äthylenlücke* selbst direkt an der Bindung des Zinnchlorids beteiligt ist und das Zustandekommen dieser Additionsverbindungen wesentlich (ohne Nebenvalenzabsättigung an *beiden* Carbonylgruppen) bedingt. Die bereits hervorgehobene Gesetzmäßigkeit der konstanten Zusammensetzung aller Additionsprodukte des Zinnchlorids mit Carbonylverbindungen, die ganz unabhängig von der Zahl und Lage der Äthylenlücken ist[1]), spricht jedoch entschieden dagegen. Zinnchloridverbindungen, für deren Zustandekommen jedenfalls die Äthylenlücke maßgebend ist, sind außerdem, soweit bis jetzt bekannt, recht labil und nicht isolierbar, insbesondere zeigen sie die Erscheinung der Halochromie[2]). Die in Rede stehenden Verbindungen stehen jedoch an Stabilität den bereits bekannten Zinnchlorid-esteraten nicht nach und sind wie diese farblos.

Transverbindungen geben häufig unter Umlagerung dieselben Reaktionen wie die Cisverbindungen, besonders wenn es sich um die Bildung ringförmiger Kondensationsprodukte handelt. Es war daher noch besonders zu prüfen, ob nicht auch bei der Bildung der Zinnchloridverbindungen der Fumar- und Maleinester eine solche Umlagerung statthat. Die Additionsverbindungen können jedoch ohne weiteres durch Wasser in ihre Komponenten zerlegt und die betreffenden Ester identifiziert werden.

Außerdem unterscheiden sich die Additionsverbindungen mit Fumar- und Maleinester auch in ihren Eigenschaften deutlich voneinander, besonders in der Art ihrer *Entstehung* aus den Komponenten. Während nämlich beim Arbeiten in einem indifferenten Lösungsmittel die Maleinesterverbindung auch bei größerer Verdünnung im Moment des Zusammengießens der Lösungen der Komponenten als feinkrystallinisches Pulver ausfällt, beginnt die Fumaresterverbindung erst nach einigen Sekunden in oft mm langen, dicken Prismen oder unregelmäßigen Blättchen zu krystallisieren. Dieses auffallend verschiedene Verhalten ist so charakteristisch, daß es bequem zur Unterscheidung oder Identifizierung besonders der sonst so überaus

---

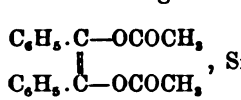
[1]) Siehe hierüber besonders Pfeiffer, „Organische Molekülverbindungen", Stuttgart 1922, S. 44 ff.

[2]) S. Skraup u. L. Freundlich, A, 431, 243 (1923).

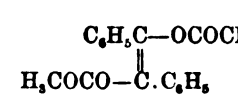
Digitized by Google

ähnlichen Äthylester der Fumar- und Maleinsäure dienen kann. — Schließlich sei noch erwähnt, daß die Schmelzpunkte der Maleinesterverbindungen stets höher liegen als die der entsprechenden Fumaresterverbindungen, obwohl der Dimethylester der Fumarsäure fest (Schmelzp. 114°), der der Maleinsäure flüssig ist.

In ganz ähnlicher Weise konnten die Zinnchloridverbindungen der beiden von Thiele[1]) erhaltenen cis-trans-isomeren *Stilbendioldiacetate* dargestellt werden:



Schmelzp. 122°);



(Schmelzp. 98°).

Ihnen schließen sich noch die Additionsprodukte der beiden *Dibenzoyläthylene*[2]) $C_6H_5.CO.CH = CH.CO.C_6H_5$, $SnCl_4$ an.

In keinem der angeführten Fälle tritt die Erscheinung der Halochromie auf, insbesondere sind die Anlagerungsverbindungen der Dibenzoyläthylene in reinem Zustand[3]) nicht tiefer gefärbt als die entsprechende organische Komponente. Die auffallende Verschiedenheit in der Entstehung der Additionsverbindungen aus ihren Komponenten tritt bei den Zinnchloridverbindungen der Dibenzoyläthylene ganz besonders scharf hervor, indem die Verbindung der Cisform bereits bei Vereinigung der sehr verdünnten Lösungen der Komponenten als voluminöser, fein verteilter Niederschlag sofort ausfällt, während bei der Transform auch in verhältnismäßig konzentrierten Lösungen erst nach einigen Sekunden Krystallisation eintritt. Vielleicht ist dieses Verhalten allgemein charakteristisch für die Bildung derartiger Anlagerungsprodukte cis-trans-isomerer Verbindungen. Es kann sich hierbei um verschiedene chemische Reaktionsgeschwindigkeit handeln, wahrscheinlicher ist es jedoch, daß die Vereinigung in allen Fällen momentan eintritt und daß lediglich verschie-

---

[1]) A. **306**, 143 (1899). — Vgl. hierzu die Zinnchloridverbindung des Glykoldiacetats (Pfeiffer, a. a. O.), bei der die Stellung der CO-Gruppen, abgesehen von der Doppelbindung, eine ähnliche ist.

[2]) C. Paal u. H. Schulze, B. **35**, 168 (1902); I. B. Conant u. R. E. Lutz, Am. Soc. **45**, 1303 (1923).

[3]) Es treten bald Zersetzungen ein! Siehe exper. Teil, S. 125f.

Digitized by Google

dene Krystallisationsgeschwindigkeit vorliegt[1]). Eine sichere Entscheidung hierüber konnte noch nicht getroffen werden.

Ursprünglich bestand die Absicht, zu einer einwandfreien Konfigurationsbestimmung stereoisomerer Carbonylverbindungen, die in vielen solchen Fällen nicht möglich ist, auf Grund ihrer Reaktion mit Zinntetrachlorid zu gelangen. Nach allen geläufigen Erfahrungen über den Ringschluß sollten nur Cis-Isomere cyclisch konstituierte Molekülverbindungen (Formel II) geben. Nach den experimentellen Befunden ist nunmehr entsprechend der allgemeinen Konstitution der Carbonylverbindungen des Zinnchlorids anzunehmen, daß sogar bei den Anlagerungsverbindungen der Trans-Isomeren jedes Carbonylsauerstoffatom mit dem Zinn durch eine Nebenvalenz verbunden ist. Transringschlüsse widersprechen jedoch unseren Grundanschauungen über die Konfiguration dieser Verbindungen.

Schließlich wurden noch die *Ester der isomeren Phthalsäuren* auf ihre Additionsfähigkeit hin untersucht. Sowohl die Ester der o-Phthalsäure[2]), wie auch die der Iso- und Terephthalsäure addieren leicht Zinnchlorid, und zwar entstehen stets die normal zusammengesetzten Verbindungen.

Danach kämen auch m- und p-Ringschlüsse von Benzol bei den Additionsverbindungen des Zinntetrachlorids (allgemeine Formel II, S. 97) recht leicht zustande, obwohl in der organischen Chemie derartige Ringkondensationen, von besonderen Ausnahmefällen[3]) abgesehen, auf Widerstand stoßen.

Da eine ringförmige Konstitution dieser Additionsverbindungen vom stereochemischen Standpunkt aus meistens auf grundsätzliche Schwierigkeiten stößt, ist es nicht ausgeschlossen, daß wenigstens bei den Verbindungen, bei denen die Carbonylgruppen räumlich entfernt voneinander sind, das Zinn nur *eine* Nebenvalenz gegen *ein* Carbonyl betätigt. Es wurde daher noch besonders versucht, Additionsverbindungen darzustellen, die auf 1 Mol Zinntetrachlorid 2 Mole Ester enthalten, dies gelang jedoch in keinem Fall, vielmehr konnte, soweit es sich (wie z. B. bei

---

[1]) Über die *Geschwindigkeit der Bildung von Molekülverbindungen*, siehe O. Dimroth u. C. Bamberger, A. 438, 89 (1924).

[2]) Pfeiffer, a. a. O.

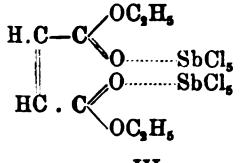
[3]) J. v. Braun, B. 45, 1274 (1912); 51, 1215 (1918); 52, 2015 (1919); 53, 98 (1920).

Digitized by Google

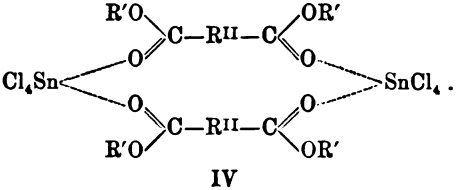
den Estern der gesättigten Dicarbonsäuren und beim Fumarsäurediäthylester) um eine flüssige Esterkomponente handelt, festgestellt werden, daß solche in festem Zustand[1]) gar nicht existieren, da die normal zusammengesetzten Esterate selbst aus einem Überschuß (2—4 Molen) des betreffenden Esters krystallisieren. *Das Zinn ist somit in allen diesen Verbindungen koordinativ gesättigt.* Zieht man zum Vergleich ferner noch die von Rosenheim[2]) untersuchten ganz analogen *Esterate des Antimonpentachlorids* heran, so leuchtet auch ohne weiteres ein, daß *jedes* Carbonylsauerstoffatom eine Nebenvalenz gegen das Metallatom betätigt. Denn da im Antimonpentachlorid nur eine Koordinationsstelle frei ist, verbindet es sich nur mit einem Molekül Monocarbonsäureester, während auf ein Molekül Dicarbonsäureester zwei Moleküle des Chlorids kommen. Solche Verbindungen konnten vom Fumar- und Maleinsäurediäthylester, sowie vom Terephthalester erhalten werden, z. B. gemäß Formel III.

Demnach spielen die bekannten stereochemischen Gesetzmäßigkeiten, die in der Baeyerschen Spannungsregel ihren Ausdruck finden, bei den Additionsverbindungen des Zinnchlorids gar keine Rolle. Die Additionsreaktion ist vielmehr ein Vorgang, der unabhängig von der speziellen Konfiguration der Carbonylverbindung verläuft, obwohl andererseits feststeht, daß es sich um eine Carbonylreaktion handelt. In dieser Hinsicht erinnern die Verbindungen ganz an die *Betaine.*

Es ist jedoch noch zu erwägen, ob den mutmaßlichen einfachen Ringesteraten eine *polymere Konstitution* zukommt, die der allgemeinen Formulierung der Carbonylverbindungen des Zinntetrachlorids ebenso gerecht wird, gemäß Formel IV.



III



IV

[1]) Über die Möglichkeit ihrer Existenz in Esterlösungen des $SnCl_4$ siehe S. 110.

[2]) A. Rosenheim u. Loewenstamm, B. 35, 1115 (1902).

Digitized by Google

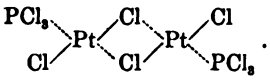
Das Krystallisationsvermögen und der relativ hohe Schmelzpunkt der Verbindungen stehen mit dieser Annahme nicht in Widerspruch. In diesem Sinn sind die Additionsprodukte zu den mehrkernigen Nichtelektrolyten zu rechnen, in denen der betreffende Dicarbonsäureester die Brückenbindung zwischen den Zinnatomen vermittelt[1]).

Zur Klärung dieser Frage ist es daher nötig, die *Molekulargewichte* dieser Verbindungen zu bestimmen, wofür in erster Linie die Gefriermethode in Betracht kommt. Dies war jedoch erst möglich, als es gelang, die oft außerordentlich hygroskopischen Additionsprodukte nach dem im experimentellen Teil beschriebenen Verfahren unter Feuchtigkeitsausschluß analysenrein zu isolieren und zur Molekulargewichtsbestimmung zu bringen. Als Lösungsmittel können natürlich nur solche Agenzien dienen, die nicht selbst mit Zinnchlorid Additionsverbindungen geben und daher zersetzend auf die Esterate einwirken. In erster Linie erwies sich *Äthylendibromid* als geeignet. Es besitzt allerdings den empfindlichen Nachteil, daß es ziemlich hygroskopisch ist und muß daher vor Gebrauch peinlichst getrocknet werden[2]).

Es war noch damit zu rechnen, daß die Verbindungen in indifferenten Lösungsmitteln wenigstens bis zu einem gewissen Grad in ihre Komponenten dissoziieren. Um dies festzustellen wurde die Molekulargröße der *Zimtsäureäthylesterverbindung* des Zinnchlorids[3]), über deren monomolekulare Struktur kein Zweifel bestehen kann, ermittelt. Es ergab sich jedoch das gefundene

---

[1]) Mehrkernige Komplexverbindungen, in denen die „Brückenbindung" zwischen den beiden Metallatomen nur durch Nebenvalenzen, wie hier durch das koordinativ zweiwertige Estermolekül, vermittelt wird, sind zwar noch nicht bekannt. — Die Verhältnisse liegen hier etwa ähnlich wie bei der Phosphortrichloridverbindung des Platinchlorürs, von der sich zeigen ließ, daß sie bimolekular ist:



A. Rosenheim u. Loewenstamm, Z. a. Ch. 37, 394 (1903); Ch. H. Herty, Am. Soc. 30, 1084 (1908).

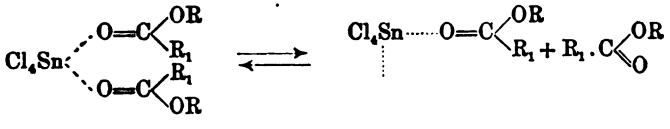
[2]) E. Moles, Ph. Ch. 80, 539 (1912). — Über die Verwendung von Benzol und Nitrobenzol, siehe S. 106—108 und exper. Teil S. 117 ff.

[3]) $SnCl_4 . 2\,C_6H_5 . C_2H_2 . COOC_2H_5$, A. 376, 303, 305 (1910).

Digitized by Google

Molekulargewicht (selbst bei sehr geringer molekularer Konzentration) in guter Übereinstimmung mit dem berechneten. Hiernach konnte man auch für die Verbindungen der Dicarbonsäureester erwarten, daß sich ihre Molekulargewichte nach dieser Methode eindeutig bestimmen lassen. Bei den *Verbindungen des Fumarsäureäthyl-* und *Isophthalsäuremethyl-esters* zeigte sich indessen, daß die hierfür ermittelten Molekulargewichte gegenüber der einfachen (monomolekularen) Formel um fast 10 Proc. zu hoch ausfallen und ähnliche Abweichungen traten auch bei der *Bernsteinsäureäthylester-Verbindung* auf. Durch die Annahme bimolekular konstituierter, in indifferenten Mitteln dissoziierender Additionsverbindungen könnten gerade diese auffallend regelmäßig vorhandenen Anomalien erklärt werden. In Anbetracht des Ergebnisses bei der Zimtsäureesterverbindung waren jedoch die Abweichungen eher auf Assoziationen, die nicht in Zusammenhang mit einer bimolekularen Konstitution stehen, zurückzuführen. Damit scheint sich in der Tat die Annahme der einfachen, cyclischen Konstitution dieser Verbindungen zu bestätigen.

Erst die weitere Feststellung, daß im Gegensatz zu der Zimtsäureesterverbindung andere *Zinnchloridverbindungen mit Monocarbonsäureestern*, so diejenigen des *Hydrozimtsäureesters*, sowie des *Benzoesäuremethyl-* und *-äthylesters*[1]) in Äthylenbromid im Sinn der Gleichung



dissoziieren, brachte eine Lösung der ganzen Frage. Die Dissoziation der Monocarbonsäureester-Verbindungen ist abhängig von ihrer *Stabilität* und von Fall zu Fall verschieden; während die nieder schmelzenden und außerordentlich hygroskopischen Zinnchloridverbindungen des *Benzoesäureäthyl-* und *-methylesters* (Schmelzp. 40 und 62°) — auch bei relativ höheren Konzentrationen — vollkommen in zwei Komponenten dissoziiert sind,

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

ist der Dissoziationsgrad der *Hydrozimtsäureesterverbindung* (Schmelzp. 76°) bereits merklich geringer[1]).

$SnCl_4$-Verbindung von	Molekulare Konzentr.	Molekulargewicht gef.	(ber.)	Dissoz.-Grad
Benzoesäure-äthylester	0,009, 0,080	282,2, 294,1	(560,7)	0,99, 0,90
„ „ -methylester	0,009, 0,082	265,2, 266,0	(532,7)	1,00, 1,00
Hydrozimtsäure-äthylester	0,0095	386,9	(616,8)	0,59
Zimtsäure-äthylester	0,004	599,1	(612,8)	0,02

Die nicht dissoziierende *Zimtsäureesterverbindung* ist viel weniger hygroskopisch als die andern Esterate und schmilzt erst bei 136°. Auch ihre Löslichkeit in Äthylenbromid ist weit geringer als die der labilen, stark dissoziierenden Esterate. — *Nitrobenzol* wirkt, wie aus der Molekulargewichtsbestimmung der Zimtsäureesterverbindung in diesem Mittel hervorgeht, wesentlich stärker dissoziierend auf die Zinnchloridverbindungen. Die sehr beständige, kaum hygroskopische (in Äthylenbromid unlösliche!) *Benzaldehydverbindung*[2]) (Schmelzp. 188°) dissoziiert indessen auch in Nitrobenzol kaum merklich in ihre Komponenten:

$SnCl_4$-Verbindung von	Molekulare Konzentr.	Molekulargewicht gef.	(ber.)	Dissoz.-Grad
Zimtsäure-äthylester	0,026	462,6	(612,8)	0,32
Benzaldehyd	0,024	451,3	(472,7)	0,05

Es ist recht auffallend, daß auch bei den labilen Esteraten selbst bei sehr großer Verdünnung in Äthylenbromid ein Molekulargewicht, das weniger als die Hälfte des berechneten beträgt, nicht gefunden wurde. Dies deutet jedenfalls darauf hin, daß die Verbindungen merklich *nur in 2 Komponenten* (im Sinn der obigen Gleichung) zerfallen, d. h. die Abdissoziation des

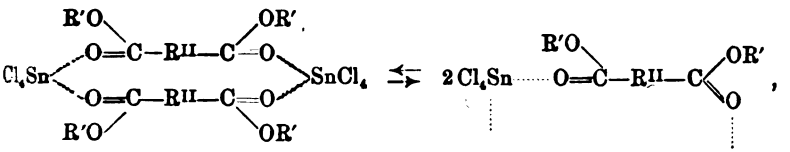
[1]) Die *Dissoziationsgrade* können, wie leicht einzusehen keinen Anspruch auf große Exaktheit erheben (s. exper. Teil S. 118). Wenn auch die Genauigkeit für die Klärung der obigen Frage vollkommen hinreichend ist, so muß doch noch entschieden werden, wie weit die Resultate für allgemeinere Schlüsse herangezogen werden dürfen.

[2]) A. 376, 296 (1910).

Digitized by Google

zweiten Estermoleküls kommt nicht wesentlich in Frage. (Vgl. die stufenweise Dissoziation der H-Ionen mehrbasischer Säuren).

Wenn nun, was von vornherein wahrscheinlich ist, bei den *Dicarbonsäureesterverbindungen* ähnliche Verhältnisse herrschen, so läßt sich für sie, soweit sie bimolekular konstituiert sind, folgendes *Dissoziationsgleichgewicht* in Äthylenbromidlösung voraussehen:



indem, in vollkommener Analogie zu den bei den Monocarbonsäureestern beobachteten Verhältnissen, an jedem Zinnatom eine Nebenvalenz gelöst wird. Ist diese Überlegung richtig, so muß das „Molekulargewicht" dieser Verbindungen zwischen dem einfachen und doppelten von dem der angenommenen Dissoziationsprodukte liegen. Dies konnte für die im folgenden aufgeführten Verbindungen festgestellt werden[1]):

$SnCl_4$-Verbindung von	Molekulare Konzentr.	Molekulargewicht gef.	(ber.)	Dissoz.-Grad
Adipinsäure-dimethylester	0,005	542,0	(869,2)	0,60
Korksäure-dimethylester	0,006	527,5	(925,2)	0,75
Sebacin-dimethylester	0,006	521,7	(981,5)	0,88
Isophthalsäure-dimethylester	0,006, 0,014	485,5, 533,6	(908,8)	0,87, 0,70
α-Stilbendioldiacetat	0,004	559,6	(1113,4)	0,98
β- „ „ „	0,024	630,9	(1113,4)	0,76

Für die Fumarsäure- und Bernsteinsäureester-verbindung konnte ferner noch besonders die *Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Verdünnung* nachgewiesen werden:

$SnCl_4$-Verbindung von	Molekulare Konzentr.	Molekulargewicht gef.	(ber.)	Dissoz.-Grad
Fumarsäure-diäthylester	0,006, 0,012	471,4, 528,7	(865,3)	0,83, 0,64
Bernsteinsäure-diäthylester	0,004, 0,006	496,0, 576,0	(869,3)	0,75, 0,51

[1]) Die Angaben der molekularen Konzentration und des Dissoziationsgrads beziehen sich stets auf die Verbindungen *bimolekularer* Konsti-

Digitized by Google

In *Benzol* dissoziieren die Verbindungen noch viel weitgehender als in Äthylenbromid, wie ein Vergleich der molekularen Konzentrationen und des zugehörigen Dissoziationsgrads zeigt:

$SnCl_4$-Verbindung von	Molekulare Konzentr.	Molekulargewicht gef.	(ber.)	Dissoz.-Grad
Hydrozimtsäure-äthylester (vgl. S. 106)	0,010, 0,067	342,9, 360,4	(616,8)	0,80, 0,71
Bernsteinsäure-diäthylester	0,012, 0,027	482,5, 520,5	(869,3)	0,80, 0,67

Somit sind die Additionsprodukte tatsächlich als sehr vielgliedrige cyclische Nebenvalenzverbindungen bimolekularer Konstitution anzusehen. In der *Bernsteinsäureesterverbindung* liegt bereits ein Ringsystem mit $14[\overset{II}{R} = (CH_2)_2$, Formel IV, S. 103], in der *Sebacinesterverbindung* $[\overset{II}{R} = (CH_2)_8]$ sogar ein solches mit 26 Gliedern vor. Schließlich spielt aber die Ringgliederzahl gar keine Rolle mehr, da es sich bei den Additionsreaktionen in allen Fällen lediglich um die *Verkettung zweier Zinnatome* handelt. Daher ist es auch ohne weiteres möglich, daß selbst Verbindungen wie *Fumarester* oder *Isophthalester*, in denen die Carbonylgruppen räumlich ganz verschieden zueinander gelagert sind, die Brückenbindung zwischen den Zinnatomen bewerkstelligen können. Vom Standpunkt der Baeyerschen *Spannungstheorie* erscheinen solche Gebilde sehr wohl verständlich, und gerade in der organischen Chemie fehlt es nicht an Beobachtungen, die ganz entschieden zeigen, daß derartig vielgliedrige Ringe mit geringerer Spannung zustande kommen als solche mit einer niederen, von 5 und 6 abweichenden Gliederzahl.[1])

tution. Weitere Annäherungen an das berechnete Molekulargewicht konnten infolge der beschränkten Löslichkeit der Verbindungen in Äthylenbromid nicht erreicht werden. In stark dissoziierend wirkenden Mitteln wie Benzol (s. u.), in denen zwar die Verbindungen leichter löslich sind, ist dies natürlich noch weniger möglich.

[1]) Z. B. A. 280, 177, 198 (1894). — Zahlreiche Beispiele s. Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, II. Bd., 3. Teil, S. 1576. — J. v. Braun, B. 57, 185 (1924).

Digitized by Google

Von besonderem Interesse war noch die Frage nach der Konstitution derjenigen Verbindungen, bei denen die einfache (monomolekulare) Ringformel vom sterischen Standpunkt aus denkbar ist. Es sind dies die *Maleinesterverbindung*, bei der zwar wie bei der Bernsteinsäureesterverbindung ein 7-Ring vorläge, dessen Zustandekommen jedoch infolge der benachbarten Stellung der Carboxäthylgruppen räumlich möglich ist, sowie besonders die *Oxal-* und *Malonesterverbindung*, die im Sinn der Formulierung Pfeiffers Nebenvalenzringe mit 5- und 6-Gliedern enthalten. Gerade in den beiden letzten Fällen ließ sich nun besonders deutlich zeigen, daß es sich um *vielgliedrige cyclische Verbindungen im Sinn der bimolekularen Konstitution* handelt, da die Dissoziation bei den erreichbaren höheren molekularen Konzentrationen verhältnismäßig gering war.

$SnCl_4$-Verbindung von	Mol.-Konz.	Mol.-Gew.		Dissoziationsgrad
		Gef.	(Ber.)	
Oxalsäure-diäthylester .	0,080	618,9	(813,2)	0,31
Malonsäure- „ .	0,031	670,8	(841,2)	0,25
Maleinsäure- „ .	0,011	500,8	(865,3)	0,73

Zinnchlorid bildet demnach mit *Oxalester* eine cyclische Nebenvalenzverbindung mit bereits 10 Gliedern und die *Malonesterverbindung* stellt entsprechend ein 12gliedriges Ringsystem dar.

Dieses Resultat ist recht auffallend, besonders wenn man bedenkt, daß sich sonst gerade von der Oxalsäure und Malonsäure zahlreiche cyclische Nebenvalenzverbindungen mit 5 und 6 Ringgliedern ableiten. *Es geht hieraus ganz klar hervor, daß die Reaktion des Zinnchlorids mit Dicarbonsäureestern* (bzw. Dicarbonylverbindungen) *in vollkommen analoger Weise verläuft, indem sie in sämtlichen Fällen zu Additionsprodukten derselben Konstitution führt.* Damit ist es auch verständlich, daß sich die Verbindungen in ihren Eigenschaften im großen ganzen überaus ähnlich sind, insbesondere daß sie sich in der Stabilität nicht wesentlich voneinander unterscheiden, wie dies jedenfalls zu erwarten wäre, wenn ihnen eine verschiedene (mono- und bimolekulare) Konstitution zukäme. Den *Reaktionsmechanismus* bei der Entstehung der Verbindungen aus den äquimolekularen Mengen der Komponenten wird man sich in der Weise vor-

Digitized by Google

zustellen haben, daß primär koordinativ ungesättigte Zwischenprodukte — entsprechend den oben (S. 107) angenommenen Dissoziationsprodukten — entstehen, indem das Zinn nur an eine Carbonylgruppe mit einer Nebenvalenz gebunden wird. Unter gegenseitiger Absättigung der freien Nebenvalenzen bilden sich sodann die koordinativ gesättigten Esterate.[1]) Zwischenprodukte mit koordinativ 5wertigem Zinn spielen nach Pfeiffer[2]) auch bei der Hydrolyse des Zinntetrachlorids eine Rolle.

Die Molekulargröße des Zinntetrachlorids in Dicarbonsäureestern als Lösungsmittel.

Zinnchlorid ist, wie aus der Dampfdichte sowie aus Molekulargewichtsbestimmungen in indifferenten Lösungsmitteln (Benzol, Äthylenbromid) hervorgeht, *monomolekular.*

Es war bereits früher (S. 103) darauf hingewiesen worden, daß selbst aus flüssigem Ester, also aus dem Schmelzfluß der einen Komponente, die normal zusammengesetzten Zinnchloridesterate krystallisieren. Es ist nicht ausgeschlossen, daß in diesen Lösungen bimolekulare Verbindungen enthalten sind und es war daher von Interesse, die Molekulargröße des Zinnchlorids in den betreffenden Dicarbonsäureestern als Lösungsmittel zu erfahren. Existieren in den Esterlösungen nur monomolekulare Verbindungen $SnCl_4.x$-Ester, so erhält man dieselbe Dampfdruckerniedrigung (Gefrierpunktsdepression usw.), wie wenn Zinnchlorid keine Verbindung mit dem Ester ($x = 0$) einginge. Existieren jedoch bimolekulare Verbindungen $(SnCl_4)_2.x$-Ester, was auf Grund der präparativen Befunde mit aller Wahrscheinlichkeit auf die Bildung der bekannten Esterate

[1]) Reaktion im Sinn der Gleichung S. 107 (unterer Pfeil). — Man kann noch die Möglichkeit diskutieren, daß die Bildung der Esterate in dem Sinn verläuft, daß sich zunächst koordinativ gesättigte Zwischenprodukte mit 2 Molekülen Dicarbonsäureester bilden, an die sich noch freies $SnCl_4$ anlagert. Es erscheint jedoch unwahrscheinlich, daß die Absättigung der Nebenvalenzen an die $SnCl_4$-Moleküle so ungleichmäßig verläuft; Verbindungen mit 2 Molekülen Dicarbonsäureester sind wahrscheinlich nur im Schmelzfluß der Esterkomponente vorhanden (s. u.). — Diese Annahme stößt ferner auf Widersprüche, wenn man sie auf die Dissoziation der Esterate in indifferenten Lösungsmitteln überträgt, wie schon das Verhalten der Monocarbonsäureesterverbindungen zeigt (S. 106).

[2]) Z. a. Ch. 87, 240 (1914).

Digitized by Google

($x = 2$) zurückzuführen wäre, so beträgt die Dampfdruckerniedrigung die Hälfte; bei teilweiser Dissoziation der bimolekularen Verbindungen muß man Werte erhalten, die zwischen beiden Zahlen liegen.

Die Bestimmung der molekularen Konzentration der Zinnchloridlösungen der Äthylester der Malonsäure, Bernsteinsäure und Glutarsäure gelingt nach dem von Rast[1]) verbesserten Bargerschen Verfahren. Es beruht auf der isothermen Destillation zwischen Lösungen verschiedener Molekularkonzentration. Als Vergleichslösungen dienten Lösungen von Naphthalin in dem betr. Ester, die durch eine Spur Krystallviolett kenntlich gemacht waren. Es zeigte sich, daß die Zinnchloridlösungen selbst bei relativ sehr hohen Konzentrationen (0,2—0,4 n, Versuchstemperatur 14,5°) nur isotonisch waren mit Naphthalinlösungen derselben Molekularkonzentration (berechnet auf $SnCl_4$), nicht aber mit solchen, deren molekulare Konzentration auch nur wenig geringer war. Es sind also bimolekulare Verbindungen nicht in nennenswertem Betrage in Lösung und es kann sich nur noch um Verbindungen $SnCl_4.x$-Ester handeln. Die Existenz freien Zinnchlorids ($x = 0$) in der Esterlösung ist kaum anzunehmen, vielmehr hat es, da das Zinn stets die Koordinationszahl 6 besitzt, am meisten Wahrscheinlichkeit für sich, daß in diesen Lösungen die Verbindungen $SnCl_4.2$ *Dicarbonsäureester* ($x = 2$) enthalten sind.[2])

In ganz ähnlicher Weise konnte festgestellt werden, daß die molekulare Konzentration von Lösungen des Additionsprodukts Oxalester-Zinntetrachlorid in den Äthylestern der genannten Säuren 4 mal so groß wird, als sie es wäre, wenn das bimolekulare Additionsprodukt in Lösung erhalten bliebe. Dies erklärt sich ebenfalls daraus, daß zwischen der bimolekularen Oxalesterverbindung und dem (als Lösungsmittel fungierenden) Ester das Gleichgewicht:

$$SnCl_4.\text{Oxalester})_2 + x\text{-Ester} \rightleftarrows 2\,SnCl_4.x\text{-Ester} + 2\,\text{Oxalester})$$

[1]) B. 54, 1979 (1921).

[2]) Durch die Tatsache, daß Zinnchlorid in den Esterlösungen monomolekular erscheint, wird auch noch der Einwand widerlegt, daß in den bimolekularen Verbindungen die beiden Zinnatome durch Cl — ähnlich wie bei der S. 104, Anm. erwähnten Platinverbindung — brückenartig verbunden seien.

Digitized by Google

besteht, das in der Esterlösung praktisch vollkommen auf der rechten Seite liegt.

Verbindungen des Zinntetrabromids mit Dicarbonsäureestern.

Zinntetrabromid besitzt wie Pfeiffer[1]) gezeigt hat, eine *wesentlich geringere Additionsfähigkeit* als Zinntetrachlorid. So sind die Zinnbromidverbindungen nicht nur viel unbeständiger als die entsprechenden Verbindungen des Zinnchlorids, sondern sie geben auch vielfach mit Substanzen, die sich mit Zinnchlorid leicht vereinigen, gar keine festen Additionsprodukte mehr. Dementsprechend konnten auch Zinnbromidesterate nur von den *Dimethylestern* der Malonsäure, Bernsteinsäure[2]), Adipinsäure und Phthalsäure sowie von Maleinsäure*diäthylester* erhalten werden, während das Zinnbromid aus den andern flüssigen Estern, in denen es im Überschuß (1—$1^1/_2$ Mole) gelöst wird, unverändert auskrystallisiert. Umgekehrt scheiden sich auch die festen Dimethylester der Fumarsäure, sowie der Iso- und Terephthalsäure aus geschmolzenem Zinnbromid (äquimolekulare Mengen!) bereits bei Temperaturen, die nur wenig unter ihrer Schmelztemperatur liegen, unverändert aus. Zinnbromid und die Dimethylester der Oxal- und Maleinsäure sind sogar nur begrenzt ineinander löslich, indem sich beim Zusammenschmelzen der äquimolekularen Mengen 2 Schichten bilden.

Die sehr geringe Stabilität dieser Verbindungen zeigt sich bereits in ihren niederen *Schmelzpunkten* (Schmelzpunkt des $SnBr_4$ 29,9°),

Ester	Malonsäure-äthyl-	Malonsäure-methyl-	Bernstein-säure-methyl-	Adipinsäure-methyl-	Phthalsäure-methyl-	Maleinsäure-äthyl-
Schmelzp. d. $SnCl_4$-Verb.	117	154	138	132	146	114°
„ „ $SnBr_4$- „	63—65	69	42	45	<20	35—37°

[1]) A. a. O. S. 336.

[2]) Diese Verbindung, sowie auch die Malonsäurediäthylesterverbindung wurde von Pfeiffer erhalten.

Die auffallende Tatsache, daß auch von ganz analogen Verbindungen nicht immer krystallisierte Additionsprodukte existieren, tritt hier besonders deutlich hervor. Dies beruht jedenfalls nicht auf Unterschieden der Nebenvalenzen, sondern der Krystallgitterkräfte. O. Dimroth und C. Bamberger, A. 438, 84 (1924).

Digitized by Google

ferner in ihrer enormen Feuchtigkeitsempfindlichkeit (obwohl Zinnbromid bedeutend weniger hygroskopisch ist als das Chlorid) und ganz besonders darin, daß sie *in indifferenten Mitteln*, in denen sie stets leicht löslich sind, so gut wie *vollkommen* in ihre Komponenten *dissoziieren*. Dies geht z. B. aus der Molekulargewichtsbestimmung der Bernsteinsäuredimethylesterverbindung des Zinnbromids in Äthylenbromid hervor:

Molek.-Konzentr.	Mol.-Gew. (ber. 1169,0)	Dissoz.-Grad (ber. f. die Dissoziation in 4 Kompon.).
0,010	313,3	0,91
0,027	338,3	0,82

Rückschlüsse auf die Molekulargröße dieser Additionsprodukte können daher nicht wie bei den Zinnchloridverbindungen auf Grund der Gefrierpunktserniedrigung in Äthylenbromid gezogen werden. Aber es besteht noch die Möglichkeit, sie aus derjenigen der betreffenden Ester in Zinnbromid[1]) zu erfahren, wobei ähnliche Überlegungen wie bei der Ermittlung der Molekulargröße des Zinnchlorids in Dicarbonsäureestern (S. 110) eine Rolle spielen. Für den *Zimtsäureäthylester*, dessen Zinnbromidverbindung von Pfeiffer erhalten wurde, wurde auf diese Weise ein Molekulargewicht festgestellt, das das (für den Ester) berechnete um etwa 20 Proc. übertraf (bereits bei molekularer Konzentration von 0,005 n). Die Verminderung der molekularen Konzentration spricht tatsächlich für die Bildung der Molekülverbindung mit 2 Molekülen Zimtsäureester in geschmolzenem Zinnbromid. In Anbetracht der geringen Stabilität der Verbindung ist es außerdem verständlich, daß auch im Schmelzfluß (bei 28—30°) der einen Komponente das Gleichgewicht zwischen Komponenten und Verbindung viel mehr zugunsten der Komponenten liegt.

Von besonderem Interesse ist die Tatsache, daß sich bei den Äthylestern der *Hydrozimtsäure* und *Buttersäure*, von denen keine festen Zinnbromidverbindungen existieren, ähnliche „Asso-

[1]) F. Garelli, G. 28, [II], 253 (1898). — Es wurde hier die Konstante E = 28,0 (Schmelzp. 29,5°) in Rechnung gesetzt. Nach einer neueren Angabe (Tolloczko u. Meyer, C. 1910, II, 1024) beträgt sie 30,5 (Schmelzpunkt für $SnBr_4$ 29,9°). Die obigen Resultate würden sich danach noch weiter im Sinn der angestellten Überlegungen verschieben.

Digitized by Google

ziationen“ in geschmolzenem Zinnbromid nachweisen lassen. Dies kann nur darauf zurückgeführt werden, daß auch in solchen Fällen *in den flüssigen Gemischen von Ester und Zinnhalogenid Molekülverbindungen vorhanden sind.*

Geht man zu den Dicarbonsäureestern über, so findet man in ganz analoger Weise Werte, die das theoretische Molekulargewicht wesentlich überschreiten, und zwar auch bei solchen Estern, die — wie *Fumarsäurediäthyl-* und *Sebacinsäuredimethylester* — mit Zinnbromid keine isolierbaren Verbindungen geben. Beim *Bernsteinsäuredimethylester* ($SnBr_4$-Verbindung s. o.) beträgt diese Abweichung in $^1/_5$ molekular-normaler Lösung bereits 50 Proc. (berechnet auf das Molekulargewicht des Esters). Daraus ist zu schließen, daß neben Verbindungen Ester.x-$SnBr_4$ sich auch Additionsverbindungen 2 Ester.x-$SnBr_4$ befinden, und es ist anzunehmen, daß auch in diesem Fall $x = 2$ ist.

Schmelzpunkt-Oszillationen bei den Zinnchloridverbindungen der gesättigten homologen Dicarbonsäureester.

Bekanntlich zeigt sich bei homologen organischen Verbindungen die auffallende Erscheinung des Hinundherschwankens der Schmelzpunkte.[1]) Wie aus folgendem Diagramm hervorgeht, tritt diese auch bei den Schmelzpunkten der Additionsverbindungen des Zinnchlorids mit den Dimethylestern der homologen gesättigten Dicarbonsäuren auf.[2]) Eine Abweichung

Additionsverbindung des $SnCl_4$ mit dem Dimethylester von	Schmelzpunkt	Δ	Äthylesterverbindung, Schmelzpunkt
Oxalsäure	86		82
		$> +68$	
Malonsäure	154		117
		> -16	
Bernsteinsäure	138		95
		> -30	
Glutarsäure	108		91
		$> +24$	
Adipinsäure	132		—
		> -16	
Pimelinsäure	116		—
		> -6	
Korksäure	110		—
		> -15	
Azelainsäure	95		—
		> -5	
Sebacinsäure	90		—

[1]) H. Pauly, Z. a. Ch. 119, 271 (1921).

[2]) Über die Bestimmung dieser Schmelzpunkte s. exper. Teil S. 117.

Digitized by Google

macht sich insofern geltend, als das Oszillieren erst vom 5. Glied (Adipinsäure) an regelmäßig wird: Die Kurve nimmt eine treppenförmige Gestalt an, indem zwar die Schmelzpunkte

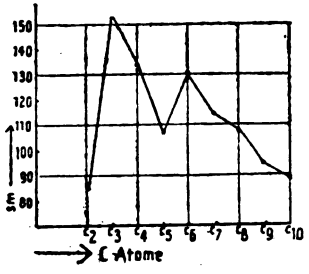


Fig. 1.

mit jedem Glied sinken, die Differenzen zwischen 2 Schmelzpunkten jedoch abwechslungsweise größer und kleiner sind. Der Abfall der mittleren Kurve entspricht den bisherigen Erfahrungen bei zweibasischen Säuren.[1])

Die Schmelzpunkte der Äthylesterverbindung liegen stets tiefer als die der entsprechenden Methylesterverbindung. Diese Regel bestätigt sich allgemein bei den angeführten Esteraten des Zinnchlorids.

Versuche.

Um die häufig ganz außerordentlich feuchtigkeitsempfindlichen Additionsprodukte bequem rein darstellen und isolieren zu können, arbeitet man von Anfang an stets unter möglichst vollkommenem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit nach folgendem Verfahren:

Sämtliche Gefäße und Apparate müssen im Trockenschrank mehrere Stunden lang getrocknet werden; darauf läßt man sie in einem Exsiccator erkalten. Das Zinnchlorid wird zur Reinigung im Vakuum destilliert, wobei Vorlage und Siedecapillare mit einem Phosphorpentoxydrohr versehen sind. Um die jeweils nötige Menge hiervon bequem entnehmen zu können, bringt man es — oder auch eine Zinnchloridlösung von bekanntem Gehalt (s. u.) — in eine fein geteilte, nicht zu große Bürette ($^1/_{20}$ ccm-Teilung, etwa 10 ccm Inhalt), an die ähnlich wie bei der Gay-Lussacschen Bürette in der aus der Figur ersichtlichen Weise ein dickwandiges Capillarrohr angeschmolzen

[1]) H. Pauly, Z. a. Ch. 119, 271 (1921).

Digitized by Google

ist.[1]) Die Bürette ist mit einem Phosphorpentoxyd- und Chlorcalciumrohr verbunden, das Capillarende wird stets durch ein Reagensgläschen gut verschlossen gehalten. Zur Entnahme der Flüssigkeit bläst man mit dem Mund oder mit Hilfe eines Kautschukballons; die Ablesung wird immer dann vorgenommen, wenn das Zinnchlorid gerade an einer am Capillarrohr angebrachten Marke (*M*) steht.

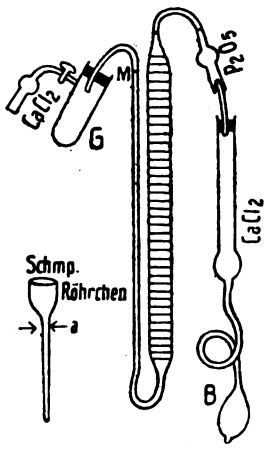


Fig. 2.

Die Reaktion zwischen den Komponenten läßt man in einem mit einem Stopfen gut verschließbaren Präparategläschen (10—30 ccm Inhalt), an das seitlich ein Glashahn angeschmolzen ist, vor sich gehen; bei größeren Mengen wird ein Saugfläschchen benützt. Um die bisweilen sehr heftig unter großer Wärmeentwicklung verlaufende Reaktion zu mäßigen, empfiehlt es sich meistens, ein indifferentes, leicht flüchtiges Lösungsmittel zu verwenden. Dieses bietet außerdem Gewähr dafür, daß die Komponenten sich innig miteinander vermischen und das Additionsprodukt sich in feiner Verteilung abscheidet. In Betracht kommen hierfür besonders Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, auch Schwefelkohlenstoff, nicht aber Alkohol oder Äther, die selbst mit Zinnchlorid reagieren, also nicht „indifferent" sind. Auch die Anwendung von Benzol wurde stets vermieden, da dieses nicht selten als Krystallbenzol[2]) in den entstehenden Molekülverbindungen enthalten ist.

Zuerst wird das Zinnchlorid in das Reaktionsgefäß eingewogen (1—2 g) oder bequemer aus der Bürette eingemessen[3]) und mit sehr wenig Lösungsmittel (2—3 ccm) verdünnt. Hierzu fügt man etwas weniger als die äquimolekulare Menge des betr. reinen Dicarbonsäureesters, ebenfalls gelöst in einem indifferenten Mittel, und verschließt sofort mit einem Gummistopfen. Man verbindet sodann unter Zwischenschaltung eines Phosphorpentoxyd- und Chlorcalciumrohrs mit der Saugpumpe und evakuiert unter fortwährendem Schütteln zuerst vorsichtig und langsam, schließlich stärker. Je nach der Löslichkeit des Additionsprodukts fällt dasselbe entweder sofort aus (so meistens bei Verwendung von Ligroin), oder es scheidet sich all-

---

[1]) Die Anwendung einer gewöhnlichen Glashahnbürette ist ganz ausgeschlossen, da das Zinnchlorid bald durch die feinsten Schliffe dringt und dieselben unter Abscheidung von basischem Salz verstopft! — Bei einiger Übung gelingt es auch, das Zinnchlorid direkt mit einer kleinen, eventuell mit $CaCl_2$-Rohr versehenen Pipette aus einer Kappenflasche zu entnehmen.

[2]) S. z. B. Pfeiffer, A. **383**, 146 (1911); **398**, 160ff. (1913).

[3]) Hierzu wird es direkt über dem Capillarende (an Stelle des Verschlußgläschens, s. Fig.) befestigt und eventuell noch mit einem $CaCl_2$-Rohr versehen.

Digitized by Google

mählich ab, in dem Maße als das Lösungsmittel verdunstet. Nach dem Abdunsten desselben wird das Reaktionsgefäß in warmes Wasser eingetaucht und das Evakuieren noch etwa $^1/_2$ Stunde fortgesetzt. Das in geringem Überschuß angewandte Zinnchlorid verflüchtigt sich stets vollkommen. Zur Analyse oder zur Molekulargewichtsbestimmung werden die Verbindungen direkt aus dem Reaktionsgefäß herausgewogen. Sie werden nach diesem Verfahren stets analysenrein erhalten.

Zur *Bestimmung des Schmelzpunktes* werden kleine Reagenzgläschen zu einer nicht zu engen Capillare ausgezogen. Einige Kryställchen der Substanz werden direkt aus dem Reaktionsgefäß in die weite Öffnung und durch Klopfen oder mittels eines Glasfadens auf den Boden der Capillare gebracht und diese sodann (bei *a*, s. Figur!) abgeschmolzen. — Die Substanzen beginnen häufig — bisweilen unter partieller Zersetzung — schon weit unter dem Schmelzpunkt zu einer undurchsichtigen, weichen Masse zusammenzusintern, ähnlich wie Campher. Als richtiger Schmelzpunkt ist die Temperatur anzusehen, bei der die letzte Trübung verschwindet.

Für die *Ausführung der Molekulargewichtsbestimmungen* ist peinlichste Fernhaltung von Feuchtigkeit von Substanz und Lösungsmittel Grundbedingung.

Das *Äthylenbromid* wird zur Reinigung mehrfach ausgefroren und destilliert, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und vor den Bestimmungen mehrere (6—8) Tage im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt. Es besitzt sodann die kryoskopische Konstante $E = 12{,}5$.[1])

Das Nitrobenzol[2]), das übrigens nur bei den auf S. 106 angeführten Bestimmungen benutzt wurde, wurde nach Hansen[3]) vorbereitet.

Die Bestimmungen werden unter Luftabschluß in einem mit elektrischer Rührung versehenen Kryoskop ausgeführt. Die Zinnchloridverbindungen müssen jeweils frisch dargestellt werden.

Über die *Löslichkeitsverhältnisse* der Additionsprodukte in indifferenten Mitteln läßt sich im allgemeinen sagen, daß die labilen, stark dissoziierenden Verbindungen weit löslicher sind als die stabilen, weniger dissoziierenden. So lösen sich die ersteren auch in Ligroin im Gegensatz zu den letzteren, diese andererseits sind in Mitteln wie Benzol und Nitrobenzol weit löslicher und auch viel mehr dissoziiert als in Äthylenbromid.

I. Molekulargewichtsbestimmungen von Zinnchloridverbindungen mit Monocarbonsäureestern (S. 106).

Die bereits in der Literatur erwähnten Verbindungen wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellt.

---

[1]) E. Moles, 80, 539 (1912).

[2]) Über Anomalien bei der Molekulargewichts-Bestimmung von $SnCl_4$ in Nitrobenzol vgl. Abegg, Handb. d. anorgan. Chemie, Bd. III, 2 Abt., S. 584.

[3]) Fr. C. C. Hansen, Ph. Ch. 48, 593 (1904); E. Beckmann u. G. Lockemann, Ph. Ch. 60, 385 (1907).

Digitized by Google

Di-Zimtsäureäthylester-Zinntetrachlorid (Schmelzp. 136°). Die Substanz ist in Äthylenbromid sehr wenig, in Nitrobenzol gut löslich.

0,1144 g in 43,4 g (20 ccm) Äthylenbromid: $\Delta = 0{,}055°$.

Mol.-Gew. ber. 612,8; molekulare Konzentration 0,0043.
„ „ gef. 599,1; Dissoziationsgrad 0,023.

0,3886 g in 24,0 g (20 ccm) Nitrobenzol: $\Delta = 0{,}28°$.

Mol.-Gew. ber. 612,8; molekulare Konzentration 0,026
„ „ gef. 462,6; Dissoziationsgrad 0,325.

Di-Benzoesäureäthylester-Zinntetrachlorid (Schmelzp. 40°). Die Verbindung ist in allen indifferenten Lösungsmitteln, auch in Ligroin, leicht löslich.

1,9455 g in 43,4 g Äthylenbromid: $\Delta = 1{,}905°$.

Mol.-Gew. ber. 560,7; molekulare Konzentration 0,080
„ „ gef. 294,1; Dissoziationsgrad 0,90.

0,2106 g in 43,4 g Äthylenbromid: $\Delta = 0{,}215°$.

Mol.-Gew. ber. 560,7; molekulare Konzentration 0,009
„ „ gef. 282,2; Dissoziationsgrad 0,99.

Di-Benzoesäuremethylester-Zinntetrachlorid (Schmelzp. 62°). Die nach dem beschriebenen Verfahren dargestellte Substanz krystallisiert in scharf umrissenen Täfelchen. Sie ist in Äthylenbromid ziemlich leicht löslich.

0,2026 g in 43,4 g Äthylenbromid: $\Delta = 0{,}22°$.

Mol.-Gew. ber. 532,7; molekulare Konzentration 0,009
„ „ gef. 265,2; Dissoziationsgrad 1,00.

1,8842 g in 43,4 g Äthylenbromid: $\Delta = 2{,}04°$.

Mol.-Gew. ber. 532,7; molekulare Konzentration 0,082
„ „ gef. 266,0; Dissoziationsgrad 1,00.

Di-Hydroximtsäureäthylester-Zinntetrachlorid (Schmelzp. 76°). Sehr feinkrystallinisches, hygroskopisches Pulver. In indifferenten Mitteln merklich weniger löslich als die Benzoesäureesterverbindungen.

0,2726 g Subst.: 0,0644 g SnO_2, 0,2485 g AgCl.

$2\,C_6H_5(CH_2)_2COOC_2H_5$, $SnCl_4$ Ber. Cl 23,00 Sn 19,24
Gef. „ 22,55 „ 18,61.

0,2552 g in 43,4 g Äthylenbromid: $\Delta = 0{,}19°$.

Mol.-Gew. ber. 616,8; molekulare Konzentration 0,0095.
„ „ gef. 386,9; Dissoziationsgrad 0,59.

0,1050 g in 17,42 g (20 ccm) Benzol: $\Delta = 0{,}09°$.

Mol.-Gew. ber. 616,8; molekulare Konzentration 0,010
„ „ gef. 342,9; Dissoziationsgrad 0,80.

0,7235 g in 17,42 g Benzol; $\Delta = 0{,}59°$

Mol.-Gew. gef. 360,4; Dissoziationsgrad 0,71 (Mol.-Konz. 0,067).

Digitized by Google

Di-Benzaldehyd-Zinntetrachlorid (Schmelzp. 188°). Das Additionsprodukt ist bei gewöhnlicher Temperatur in indifferenten Mitteln, außer in Nitrobenzol, unlöslich.

0,2741 g in 24,0 g Nitrobenzol: $\Delta = 0{,}205$;

Mol.-Gew. ber 472,7; molekulare Konzentration 0,024.
„ „ gef. 451,3; Dissoziationsgrad 0,05.

II. Die Additionsverbindungen des Zinntetrachlorids mit gesättigten Dicarbonsäureestern.

Oxalsäuredimethylester-Zinntetrachlorid. Man versetzt im Reaktionsgefäß (Fig. S. 116) eine Lösung von 1 ccm (2,3 g) $SnCl_4$ in 2 ccm Chloroform mit einer Lösung von 1,0 g oxalsaurem Methyl in etwa 3 ccm Chloroform. Das zunächst vollkommen gelöste Additionsprodukt scheidet sich beim Abdunsten des Lösungsmittels als feinkrystallinisches weißes Pulver ab. Unter dem Mikroskop unregelmäßige Blättchen und Nädelchen, die an der Luft rasch zerfließen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Verbindung sehr leicht löslich. Sie schmilzt ziemlich scharf bei 86°.

0,2549 g Subst.: 0,1013 g SnO_2, 0,3800 g AgCl.

$(COOCH_3)_2$, $SnCl_4$	Ber. Sn 31,35	Cl 37,47
	Gef. „ 31,30	„ 36,88.

Oxalsäurediäthylester-Zinntetrachlorid[1])

Lösungsmittel Ligroin. Enorm zerfließliche, farblose, mm-lange Nädelchen, die bei 82° schmelzen. Außer in Ligroin ist die Substanz in indifferenten Mitteln sehr löslich.

0,3690 g Subst.: 0,1358 g SnO_2, 0,5190 g AgCl.

$(COOC_2H_5)_2$, $SnCl_4$	Ber. Sn 29,19	Cl 34,88
	Gef. „ 28,98	„ 34,80.

0,5028 g in 21,7 g Äthylenbr.: $\Delta = 0{,}66°$.

Mol.-Gew. Ber.[2]) 813,2; molekulare Konzentration 0,03
Gef. 438,8; Dissoziationsgrad 0,85.

2,8365 g in 43,4 g Äthylenbr.. $\Delta = 1{,}32°$.

Mol.-Gew. Gef. 618,9; Dissoziationsgrad 0,31 (Mol. Konz. 0,08).

---

[1]) Lewy, J. pr. (I), 37, 482; A. Werner u. P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 17, 108 (1898).

[2]) Diese Angabe bezieht sich auch im folgenden stets auf die *doppelte* Molekulargröße.

Digitized by Google

Malonsäuredimethylester-Zinntetrachlorid. Die Verbindung wurde aus den molekularen Mengen der Komponenten in Tetrachlorkohlenstofflösung dargestellt. Krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop Nädelchen. In Benzol und Äthylenbromid nur in der Wärme löslich. Bei 154° ist die Substanz geschmolzen, sie beginnt aber schon bei 110° zu sintern.

0,2076 g Subst.: 0,0791 g SnO_2, 0,3011 g AgCl.

$CH_2(COOCH_3)_2$, $SnCl_4$	Ber. Sn 30,28	Cl 36,18
	Gef. „ 30,01	„ 35,88.

Malonsäurediäthylester-Zinntetrachlorid[1]). 1,1412 g in 43,4 g Äthylenbr.: $\Delta = 0{,}49°$.

Mol.-Gew. Ber. 841,2; molekulare Konzentration 0,004
Gef. 670,8; Dissoziationsgrad 0,25.

Bernsteinsäurediäthylester-Zinntetrachlorid[1]). 0,1550 g in 43,4 g Äthylenbr.: $\Delta = 0{,}09°$.

Mol.-Gew. Ber. 869,3; molekulare Konzentration 0,031
Gef. 496,0; Dissoziationsgrad 0,75.

0,2400 g in 43,4 g Äthylenbr.: $\Delta = 0{,}12°$.

Mol.-Gew. Gef. 576,0; Dissoziationsgrad 0,51 (Mol. Konz. 0,006).

0,1888 g in 17,4 g Benzol: $\Delta = 0{,}115°$.

Mol.-Gew. Ber. 869,3; molekulare Konzentration 0,0125
Gef. 482,5; Dissoziationsgrad 0,80.

0,4078 g in 17,4 g Benzol: $\Delta = 0{,}23°$.

Mol.-Gew. Gef. 520,5; Dissoziationsgrad 0,67 (Mol. Konz. 0,027).

Glutarsäuredimethylester-Zinntetrachlorid. Beim Zusammengießen der Tetrachlorkohlenstofflösungen der Komponenten erfolgt sofort Fällung, die sich beim Abdunsten des Lösungsmittels vermehrt. An der Luft ist die Substanz relativ beständig. Kleine kompakte Prismen oder Täfelchen, die bei 108° klar geschmolzen sind.

0,2802 g Subst.: 0,0993 g SnO_2, 0,3798 g AgCl.

$(CH_2)_3(COOCH_3)_2$, $SnCl_4$	Ber. Sn 28,23	Cl 33,74
	Gef. „ 27,91	„ 33,53.

Adipinsäuredimethylester-Zinntetrachlorid. Die Verbindung wird aus der Tetrachlorkohlenstofflösung der Komponenten als feinkrystallinisches Pulver ausgefällt. Es ist ziemlich hygroskopisch, in organischen Mitteln in der Kälte nur wenig löslich.

[1]) Diese Verbindungen wurden schon von Pfeiffer, a. a. O., beschrieben.

Digitized by Google

Unter dem Mikroskop Nädelchen, die bei 132° klar geschmolzen sind, aber schon vorher weich werden.

0,2205 g Subst.: 0,0756 g SnO_2, 0,2896 g AgCl.

$(CH_2)_4(COOCH_3)_2$, $SnCl_4$	Ber. Sn 27,31	Cl 32,64
	Gef. „ 27,00	„ 32,49.

0,1946 g in 40,8 g Äthylenbr.: $\Delta = 0{,}11°$.

Mol.-Gew. Ber. 869,2; molekulare Konzentration 0,0055
Gef. 542,0; Dissoziationsgrad 0,60.

Pimelinsäuredimethylester-Zinntetrachlorid. Darstellung und Eigenschaften wie bei der Adipinsäureesterverbindung. Bei 116° ist die Substanz klar geschmolzen.

0,2006 g Subst.: 0,0665 g SnO_2, 0,2546 g AgCl.

$(CH_2)_5(COOCH_3)_2$, $SnCl_4$	Ber. Sn 26,46	Cl 31,62
	Gef. „ 26,11	„ 31,40.

Korksäuredimethylester-Zinntetrachlorid. Bei der Darstellung aus den Komponenten in Tetrachlorkohlenstoff erhält man zuerst eine blaß gelbliche Lösung, aus der sich erst nach einiger Zeit kugelige Krystallaggregate abscheiden, bis mit einem Male die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Prismen und Nädelchen, die bei 110° geschmolzen sind, aber schon bei etwa 80° sintern. Außer in Chloroform in indifferenten Mitteln nur wenig löslich.

0,3132 g Subst.: 0,1010 g $SnCl_4$, 0,3872 g AgCl.

$(CH_2)_6(COOCH_3)_2$, $SnCl_4$	Ber. Sn 25,66	Cl 30,66
	Gef. „ 25,40	„ 30,58.

0,1926 g in 32,6 g Äthylenbr.: $\Delta = 0{,}17°$.

Mol.-Gew. Ber. 925,2; molekulare Konzentration 0,0064
Gef. 527,5; Dissoziationsgrad 0,75.

Azelainsäuredimethylester-Zinntetrachlorid. Bei der Darstellung in Tetrachlorkohlenstofflösung scheidet sich das Additionsprodukt häufig in öligen, gelben Tropfen ab, die sehr träge (bei Anwendung von Ligroin rascher!) krystallisieren. Farblose, oft mmlange Nädelchen, die an der Luft sehr stark rauchen und rasch zerfließen. Schmelzp. 95°.

0,3520 g Subst.: 0,1108 g SnO_2, 0,4213 g AgCl.

$(CH_2)_7(COOCH_3)_2$, $SnCl_4$	Ber. Sn 24,91	Cl 29,76
	Gef. „ 24,78	„ 29,61.

Sebacinsäuredimethylester-Zinntetrachlorid. Darstellung und Verhalten ähnlich wie bei der vorigen Verbindung. Sehr kom-

Digitized by Google

pakte, feste Masse, unter dem Mikroskop unregelmäßige Krystalle, die bei 90° schmelzen.

0,3886 g Subst.: 0,1182 g SnO_2, 0,4502 g AgCl.

$(CH_2)_3(COOCH_3)_2$, $SnCl_4$	Ber. Sn 24,19	Cl 28,91
	Gef. „ 23,96	„ 28,66.

0,2536 g in 43,4 g Äthylenbr.: $\Delta = 0{,}14°$.

Mol.-Gew. Ber. 981,5; molekulare Konzentration 0,006
Gef. 521,7; Dissoziationsgrad 0,88.

III. Additionsverbindungen des Zinnchlorids (und Antimonpentachlorids) mit stereoisomeren Carbonylverbindungen.

Fumarsäuredimethylester-Zinntetrachlorid.

In einem Saugkölbchen läßt man zu 2,3 g (1 ccm) $SnCl_4$, gelöst in 10 ccm CCl_4, 1,2 g Fumarsäuredimethylester in 10 ccm CCl_4 unter Umschwenken einlaufen. Beim Abdunsten des Lösungsmittels krystallisiert die Substanz zuerst sehr langsam, später rasch aus. Farblose, oft mehrere mm-lange, dicke Prismen und unregelmäßige Blättchen, die an der Luft sehr rasch zerfließen. In den meisten indifferenten Lösungsmitteln ist die Substanz leicht löslich. Sie schmilzt bei 91—92°.

0,3332 g Subst.: 0,1253 g SnO_2, 0,4714 g AgCl.

$C_2H_2(COOCH_3)_2$, $SnCl_4$	Ber. Sn 29,38	Cl 35,11
	Gef. „ 29,62	„ 35,00.

Fumarsäurediäthylester-Zinntetrachlorid. 1,5 g fumarsaures Äthyl werden gelöst in 10 ccm CCl_4 und zu 2,3 g $SnCl_4$ in 10 ccm CCl_4 gefügt. Unter deutlicher Erwärmung scheiden sich nach einigen Sekunden (manchmal sogar erst nach Minuten!) farblose, oft büschelig angeordnete Blättchen von rhombischem Umriß aus, deren Menge sich beim Abdunsten des Lösungsmittels nur unwesentlich vermehrt. Die außerordentlich hygroskopische Substanz ist in indifferenten Mitteln ziemlich gut löslich und schmilzt bei 81—82°.

0,4572 g Subst.: 0,1570 SnO_2, 0,6016 AgCl.

$C_2H_2(COOC_2H_5)_2$, $SnCl_4$	Ber. Sn 27,48	Cl 32,84
	Gef. „ 27,05	„ 32,55.

Digitized by Google

0,1452 g in 27,5 g Äthylenbr.: $\Delta = 0{,}14°$.

Mol.-Gew. Ber. 865,8; molekulare Konzentration 0,006
Gef. 471,4; Dissoziationsgrad 0,83.

0,4406 g in 43,4 g Äthylenbr.: $\Delta = 0{,}24°$.

Mol.-Gew. Gef. 528,7; Dissoziationsgrad 0,64 (Mol. Konz. 0,012).

Es wurde besonders versucht, *Additionsprodukte mit 2 Molekülen Fumarester* darzustellen, indem (in Chloroformlösung) zu 4 Mol Ester ½ Mol Zinnchlorid (nicht umgekehrt!) zugefügt wurde. Nach weitgehendem Abdunsten des Lösungsmittels wurde die auskrystallisierte, geringe Substanzmenge auf Ton gepreßt und neben P_2O_5 im Vakuum getrocknet. Es gelang nicht, die Substanz ganz frei von Fumarester zu erhalten, der Dimethylester krystallisiert stets in geringer Menge zusammen mit dem Additionsprodukt aus. Aus der Analyse geht jedoch deutlich hervor, daß es sich um die normal zusammengesetzten Additionsprodukte $SnCl_4.1$ Fumarester handelt:

Subst. mit Fumardimethylester: 0,2093 g gaben 0,0746 g SnO_2 = 28,10 Sn (ber. 29,38);

Subst. mit Fumardiäthylester: 0,2957 g gaben 0,0986 g SnO_2 = 26,26 Sn (ber. 27,48).

Schließlich wurde noch festgestellt, daß sich die Verbindung des Fumarsäureäthylesters aus einer nicht zu großen Menge Fumarester umkrystallisieren läßt, so daß die Existenz einer krystallisierten Verbindung mit 2 Mol Ester ausgeschlossen ist.

Maleinsäuredimethylester-Zinntetrachlorid.

Die Darstellung erfolgt genau wie bei Fumarester, nur wird hier das Additionsprodukt bereits bei Zugabe des ersten Tropfens der Esterlösung ausgefällt. Sehr feinkrystallinisches Pulver, nicht so stark hygroskopisch wie die Fumaresterverbindung. unter dem Mikroskop unregelmäßige Täfelchen und Blättchen. Die Löslichkeit in organischen Mitteln ist ähnlich wie bei der Fumaresterverbindung. Schmelzp. 123°.

0,3169 g Subst.: 0,1170 g SnO_2, 0,4478 g AgCl.

$C_2H_2(COOCH_3)_2$, $SnCl_4$	Ber. Sn 29,38	Cl 35,11
	Gef. „ 29,08	„ 34,96.

Maleinsäurediäthylester-Zinntetrachlorid. Darstellung und Isolierung wie bei den vorigen. Auch diese Verbindung scheidet sich — im Gegensatz zur Fumaresterverbindung — sofort bei Zugabe des ersten Tropfens der Esterlösung zum Zinnchlorid feinkrystallinisch aus. Sie schmilzt bei 114—115°.

0,3570 g Subst.: 0,1235 g SnO_2, 0,4719 g AgCl.

$C_2H_2(COOC_2H_5)_2$, $SnCl_4$	Ber. Sn 27,48	Cl 32,84
	Gef. „ 27,25	„ 32,70.

Digitized by Google

0,4173 g in 43,4 g Äthylenbr.: $\Delta = 0{,}24^0$.
Mol.-Gew. Ber. 865,3; molekulare Konzentration 0,011
Gef. 500,8; Dissoziationsgrad 0,73.

Nachweis der Ester in den Additionsprodukten.

Wasser zersetzt die Verbindungen sofort unter Esterabscheidung. Zum Nachweis der Ester zersetzt man, um eine Umlagerung des Maleinesters in Fumarester auszuschalten, mit etwa 4-proc. Ammoniak und zieht den Ester mit Äther aus. Nach dem Abdunsten des Äthers wird er durch Schmelzpunkt, bzw. Siedepunkt oder am einfachsten wieder durch sein Verhalten gegen Zinnchlorid identifiziert. Letzteres bildet einen einfachen Anhaltspunkt, besonders zur Unterscheidung der sonst so überaus ähnlichen Äthylester der Fumar- und Maleinsäure. Die Ester lassen sich auf diese Weise unverändert in ihren Additionsverbindungen nachweisen.

Fumarsäurediäthylester-2 Antimonpentachlorid.

Das Additionsprodukt scheidet sich beim Zusammengeben der Chloroformlösungen der Komponenten (1,2 g $SbCl_5$ und 0,34 g Ester je in 2—4 ccm $CHCl_3$) in einer Kältemischung aus. Weißes krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop Prismen und Pyramiden. Die Substanz ist mäßig hygroskopisch und auch in kaltem Chloroform relativ leicht löslich. Schmelzp. 140° unter Zersetzung.

0,1944 g Subst.: 0,3629 g AgCl; 0,5536 g Subst.: 0,2470 g Sb_2S_3.
$C_2H_2(COOC_2H_5)_2$, 2 $SbCl_5$ Ber. Sb 31,34 Cl 46,23
Gef. „ 31,87 „ 46,18.

Maleinsäurediäthylester-2 Antimonpentachlorid.

Die Verbindung entsteht wie die vorige aus der Chloroformlösung der Komponenten. Schwach gelbe, äußerst hygroskopische Krystalle, unter dem Mikroskop unregelmäßige Blättchen, die in Chloroform schwer löslich sind. Schmelzpunkt unscharf bei 120°.

0,8011 g Subst.: 1,5354 g AgCl; 0,5315 g Subst.: 0,2424 g Sb_2S_3.
$C_2H_2(COOC_2H_5)_2$, 2 $SbCl_5$ Ber. Sb 31,34 Cl 46,23
Gef. „ 32,57 „ 47,03.

α-Stilbendioldiacetat-Zinntetrachlorid.

α- und β-Stilbendioldiacetat wurden nach Thiele[1]) durch Reduktion des Benzils mit Zinkstaub erhalten.

[1]) A. **306**, 143 (1899).

Digitized by Google

$^1/_2$ ccm $SnCl_4$ (1,1 g) wird in 2 ccm Chloroform gelöst und eine möglichst konzentrierte Lösung von 1 g α-Stilbendioldiacetat in demselben Mittel (etwa 5 ccm) hinzugefügt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Additionsprodukt krystallinisch ab. Sehr zerfließliche Substanz, die in indifferenten Mitteln nur sehr wenig löslich ist. Bei 122° ist sie unter Braunfärbung klar geschmolzen.

0,2946 g Subst.: 0,0775 g SnO_2, 0,3005 g AgCl.

$C_2(C_6H_5)_2(OCOCH_3)_2$, $SnCl_4$	Ber. Sn 21,32	Cl 25,48
	Gef. „ 20,72	„ 25,23.

0,2040 g in 43,4 g Äthylenbr.: $\Delta = 0{,}105°$.

Mol.-Gew. Ber. 1113,4; molekulare Konzentration 0,004
Gef. 559,6; Dissoziationsgrad 0,98.

β-Stilbendioldiacetat-Zinntetrachlorid. Man verfährt genau so wie beim α-Isomeren, nur fällt hier das Additionsprodukt fast augenblicklich aus. Sehr feinkrystallinische, zerfließliche Substanz, unter dem Mikroskop kurze Prismen. Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, Chloroform und Äthylenbromid. Sie schmilzt bei 98°.

0,3440 g Subst.: 0,0958 g SnO_2, 0,3543 g AgCl.

$C_2(C_6H_5)_2(OCOCH_3)_2$, $SnCl_4$	Ber. Sn 21,32	Cl 25,48
	Gef. „ 21,90	„ 25,48.

0,5805 g in 21,7 g Äthylenbr.: $\Delta = 0{,}53°$.

Mol.-Gew. Ber. 1113,4: molekulare Konzentration 0,024
Gef. 630,9; Dissoziationsgrad 0,76.

trans-Dibenzoyläthylen[1])*-Zinntetrachlorid.*

Man versetzt in einem Saugfläschchen eine Lösung von 1,4 g $SnCl_4$ in 2 ccm Chloroform mit einer solchen von 1,2 g trans-Dibenzoyläthylen (mol. Verhältnis 1 : 1) in 8 ccm. Nach wenigen Sekunden beginnt sich das Additionsprodukt als krystallinischer flimmernder Niederschlag abzuscheiden. Es wird mit Chloroform und Ligroin mehrmals gewaschen und das Lösungsmittel schließlich durch Abdunsten im Vakuum entfernt. Citronengelbes Pulver, unter dem Mikroskop unregelmäßige, derbe Krystalle. Die Substanz ist ziemlich feuchtigkeitsempfindlich, indem sie sich an der Luft sehr rasch braun-rot verfärbt. Bei 120° beginnt sie sich zu zersetzen.

[1]) Darstellung nach Friedel-Crafts aus Benzol und Fumarylchlorid. J. B. Conant u. R. E. Lutz, Am. Soc. 45, 1303 (1923).

Digitized by Google

0,3072 g Subst.: 0,0906 g SnO_2; 0,4061 g Subst.: 0,4554 g AgCl.

$C_2H_2(COC_6H_5)_2$, $SnCl_4$	Ber. Sn 23,91	Cl 28,57
	Gef. „ 23,23	„ 27,74.

Zur Zerlegung in ihre Komponenten wird die Verbindung in Chloroform gelöst und im Scheidetrichter mit sehr verdünntem Ammoniak geschüttelt. Nach dem Abdunsten des Chloroforms wird das trans-Dibenzoyläthylen durch seinen Schmelzpunkt identifiziert.

cis-Dibenzoyläthylen und Zinntetrachlorid. Versetzt man eine Lösung von 0,8 g $SnCl_4$ in 5 ccm Chloroform mit einer Lösung von 0,7 g der cis-Verbindung (mol. Verhältnis 1 : 1) in 10 ccm Chloroform, so fällt *sofort* ein flockiger, schwach gelbstichiger Niederschlag aus, der sich nur äußerst langsam absetzt. Denselben Niederschlag erhält man auch beim Arbeiten in anderen indifferenten Lösungsmitteln, und zwar im deutlichen Unterschied von der Transverbindung auch in größter Verdünnung. Zweifellos liegt hier die Verbindung des Zinnchlorids mit cis-Dibenzoyläthylen vor; die Zersetzung des Additionsprodukts tritt jedoch (unter Braun- und Rot-Färbungen) so rasch ein, daß es nicht gelang es zu isolieren. Bei den Versuchen, die Zinnchloridverbindung durch verdünntes Ammoniak in ihre Komponenten zu zerlegen, konnten im günstigsten Fall nur sehr geringe Mengen cis-Dibenzoyläthylen festgestellt werden, der überwiegende Teil war — durch Spuren von HCl! — bereits in die Transform umgelagert.

IV. Die Additionsverbindungen mit Ortho-, Iso- und Tere-phthalsäureestern.

Phthalsäuredimethylester-Zinntetrachlorid. Sehr feinkrystallinisches Pulver, das relativ wenig hygroskopisch und in organischen Mitteln in der Kälte unlöslich ist. Schmelzp. 146° unter Zersetzung. — Die Äthylesterverbindung wurde von Pfeiffer dargestellt (a. a. O.)

Isophthalsäuredimethylester-Zinntetrachlorid. Da der Ester in den in Betracht kommenden Lösungsmitteln nur schwer löslich ist, muß man verhältnismäßig verdünnt arbeiten. Eine Lösung von 1,7 g Ester in etwa 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff fügt man langsam zu einer solchen von 2,3 g (1 ccm) $SnCl_4$ in 4 ccm CCl_4. Erst beim Abdunsten auf etwa die Hälfte des Volumens beginnt die Verbindung zu krystallisieren. Dieser Löslichkeitsunterschied zwischen Ester und Additionsprodukt ist bemerkenswert, da sonst gewöhnlich die Ester viel löslicher sind als ihre Zinnchloridverbindungen. Farblose, nadelförmige, sehr hygroskopische Krystalle, die bei 71° schmelzen und in Chloroform, Äthylenbromid und Benzol wenig löslich sind.

Digitized by Google

0,4663 g Subst.: 0,1512 g SnO_2, 0,5771 g AgCl.

$C_6H_4(COOCH_3)_2$, $SnCl_4$ Ber. Sn 26,13 Cl 31,19
Gef. „ 25,54 „ 30,62.

0,2920 g in 22,8 g Äthylenbromid: $\Delta = 0{,}30°$.

Mol.-Gew. Ber. 908,8; molekulare Konzentration 0,014.
Gef. 533,6; Dissoziationsgrad 0,70.

0,1392 g in 25,6 g Äthylenbromid: $\Delta = 0{,}14°$.

Mol.-Gew. Gef. 485,5; Dissoziationsgrad 0,87 (Mol.-Konz. 0,006).

Terephthalsäurediäthylester-Zinntetrachlorid. Man fügt zu einer Lösung von 2,3 g $SnCl_4$ in 5 ccm CCl_4 eine solche von 1,9 g des Esters in 5 ccm CCl_4. Die Krystallisation tritt häufig erst nach vollständigem Abdunsten des Lösungsmittels ein, indem sich zuerst an einzelnen Stellen scheibenförmige, in der Mitte vertiefte Krystallaggregate bilden. Unter dem Mikroskop feine lange Nadeln. Die Substanz raucht stark an der Luft. Außer in Chloroform ist sie in indifferenten Mitteln unlöslich. Bei 65° ist sie klar geschmolzen.

0,7143 g Subst.: 0,2184 g SnO_2, 0,8408 g AgCl.

$C_6H_4(COOC_2H_5)_2$ $SnCl_4$ Ber. Sn 24,60 Cl 29,40
Gef. „ 24,08 „ 29,12.

Terephthalsäuredimethylester-Zinntetrachlorid. Beim Zusammengießen der Tetrachlorkohlenstofflösungen der molekularen Mengen der Komponenten fällt das Additionsprodukt als feinkrystallinischer Niederschlag aus. Unter dem Mikroskop Nädelchen. Die Substanz ist nicht besonders hygroskopisch und in organischen Mitteln (außer in Chloroform) bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich. Sie ist bei 137° geschmolzen, sintert aber schon lange vorher zusammen.

0,2864 g Subst.: 0,0930 g SnO_2, 0,3575 g AgCl.

$C_6H_4(COOCH_3)_2$, $SnCl_4$ Ber. Sn 26,13 Cl 31,19
Gef. „ 25,58 „ 30,88.

Durch Wasser werden diese Additionsprodukte unter Abscheidung der charakteristisch krystallisierten Ester zerlegt.

Terephthalsäurediäthylester-2 Antimonpentachlorid. Das Additionsprodukt fällt beim Zusammengießen der Chloroformlösungen der Komponenten (mol. Verhältnis 1 : 2) in einer Kältemischung aus. Krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop unregelmäßige Blättchen. Die Substanz ist mäßig hygroskopisch und in Chloroform schwer löslich.

0,5206 g Subst.: 0,2178 g Sb_2S_3, 0,1604 g Subst.: 0,2778 g AgCl.

$C_6H_4(COOC_2H_5)_2$, $2\,SbCl_5$ Ber. Sb 29,32 Cl 43,40
Gef. „ 29,88 „ 42,85.

Digitized by Google

Bestimmung der molekularen Konzentration von Lösungen des Zinntetrachlorids und der Verbindung Oxalester-Zinntetrachlorid in Dicarbonsäureestern.

Die molekulare Konzentration der Zinnchloridlösungen der Äthylester von Malonsäure, Bernsteinsäure und Glutarsäure wurde nach der von Rast verbesserten Bargerschen Methode ermittelt. Diese bietet noch den Vorteil einer Mikromethode, so daß schon sehr kleine Substanzmengen zur Messung genügen, was besonders bei dem nur in sehr geringer Menge zur Verfügung stehenden Glutarester willkommen war. Infolge der hohen Siedepunkte der Ester (198—236°) muß von vornherein mit einer ziemlich langen Versuchsdauer gerechnet werden. Die Messungen wurden in einem dunklen Keller ausgeführt bei einer Temperatur von 14,5°, die Tagesschwankung betrug nicht mehr als $^3/_4$°. Die Einstellung des isothermen Gleichgewichts erfolgte nach 12 Tagen, im allgemeinen wurde die letzte Ablesung nach 14 Tagen vorgenommen. — Beförderung der isothermen Destillation durch Erwärmen auf 80° (Benzoldampf) im Dampftrockenapparat bewirkte Zersetzung der Objektlösungen

Als Urtitersubstanz für die Vergleichslösungen wurde Naphthalin angewandt, das mit einer Spur Krystallviolett (0,01 g auf 4 g Naphthalin) gefärbt war. Auch bei der Herstellung der Vergleichslösungen müssen dieselben Vorsichtsmaßregeln eingehalten werden wie bei den Objektlösungen, um die Luftfeuchtigkeit auszuschließen. Zur Herstellung der Lösungen verfährt man in der Weise, wie es Rast[1]) bei Verwendung geringer Substanzmengen empfiehlt.

Zinntetrachlorid in Malonester: Eine Lösung von 0,1482 g $SnCl_4$ in 3,30 g Ester erwies sich $\begin{matrix} < 0{,}10\text{-n} \\ > 0{,}16\text{-n,} \end{matrix}$ im Mittel also 0,18-n, ber. 0,17-n.

Mol.-Gew. Gef. 249,5 (Ber. 260,5 für $SnCl_4$).

Zinntetrachlorid in Bernsteinsäureester: Eine Lösung von 0,3082 g $SnCl_4$ in 5,64 g Ester erwies sich $\begin{matrix} > 0{,}20\text{-n} \\ < 0{,}25\text{-n,} \end{matrix}$ im Mittel also 0,225-n, ber. 0,21-n

Mol.-Gew. Gef. 242,9 (Ber. 260,5).

Zinntetrachlorid in Glutarester: Eine Lösung von 0,2060 g $SnCl_4$ in 2,00 g Ester erwies sich $\begin{matrix} > 0{,}36\text{-n} \\ < 0{,}40\text{-n,} \end{matrix}$ im Mittel als 0,38-n, ber. 0,395-n.

Mol.-Gew. Gef. 271,0 (ber. 260,5).

---

[1]) A. a. O. S. 1983.

Digitized by Google

Nach demselben Verfahren wurde die molekulare Konzentration von Lösungen des Additionsprodukts Oxalester-Zinntetrachlorid in den betr. Dicarbonsäureestern bestimmt.

Oxalester-Zinntetrachlorid in Malonester: Eine Lösung von 0,3676 g Subst. in 2,38 g Ester erwies sich $\begin{matrix} > 0{,}72\text{-n} \\ < 0{,}80\text{-n,} \end{matrix}$ im Mittel also 0,76-n, ber. 0,19-n[1]), also 4mal so große Konzentration.

Oxalester-Zinntetrachlorid in Bernsteinsäureester: Eine Lösung von 0,5206 g Subst. in 4,06 g Ester erwies sich $\begin{matrix} > 0{,}55\text{-n} \\ < 0{,}64\text{-n,} \end{matrix}$ im Mittel also 0,60-n, ber. 0,155-n, also 4mal so große Konzentration.

Oxalester-Zinntetrachlorid in Glutarester: Eine Lösung von 0,1504 g Subst. in 1,90 g Ester erwies sich $\begin{matrix} > 0{,}36\text{-n} \\ < 0{,}40\text{-n,} \end{matrix}$ im Mittel also 0,38-n, ber. 0,0975, also 4mal so große Konzentration.

Molekulargewichtsbestimmungen von Zinntetrachlorid in Benzol und Äthylenbromid.

Das Zinnchlorid wird in (tarierten) Glaskügelchen abgewogen, die erst im Kryoskop zertrümmert werden. Spuren von Feuchtigkeit machen sich insofern bemerkbar, als sich Zinnchloridhydrat bildet, das in indifferenten Mitteln nicht löslich ist. Die Bestimmungen fallen daher etwas zu hoch aus.

0,6110 g $SnCl_4$ in 17,4 g Benzol: $\Delta = 0{,}64°$, M = 280,6 (ber. 260,5);
0,7100 g $SnCl_4$ in 43,4 g Äthylenbromid: $\Delta = 0{,}76°$, M = 269,0.

Versuche mit Zinntetrabromid.

Zur *Darstellung* der außerordentlich zerfließlichen Additionsprodukte des Zinnbromids mit Dicarbonsäureestern wurde ein kleines mit $CaCl_2$-Rohr versehenes Saugkölbchen benützt, an dessen seitlichem Ansatz eine Glaskugel mit Ausflußöffnung angeschmolzen war. Das Zinnbromid wird zuerst eingewogen und die molekulare Menge des Esters zugegeben. Alsdann wird in der Kälte (bei 0° oder — 20°) die gebildete Additionsverbindung mit Ligroin mehrmals gewaschen, wobei dieses jeweils durch die Glaskugel bequem abgegossen wird. Schließlich wird das Ligroin abgesaugt. Die Substanz wird für quantitative Bestimmungen direkt vom Reaktionsgefäß in ein Wägegläschen eingebracht.

Malonsäuredimethylester-Zinntetrabromid. Die Verbindung krystallisiert aus der warmen Lösung der molekularen Mengen der Komponenten.

[1]) Berechnet auf das bimolekulare Additionsprodukt, Mol.-Gew. 813,2.

Digitized by Google

Sie wird in der Kältemischung mit Ligroin gewaschen. Unregelmäßige, sehr hygroskopische Blättchen, die bei 69° schmelzen. In allen indifferenten Lösungsmitteln sehr leicht löslich, schwerer in kaltem Ligroin.

0,4026 g Subst.: 0,1166 g SnO_2, 0,5252 g AgBr.

$CH_2(COOCH_3)_2$, $SnBr_2$	Ber. Sn 20,82	Br 56,09
	Gef. „ 20,32	„ 55,52.

Bernsteinsäuredimethylester-Zinntetrabromid. Die Verbindung wurde bereits von Pfeiffer (a. a. O.) dargestellt, sie schmilzt bei 42°.

0,5112 g in 43,4 g Äthylenbromid: $\Delta = 0{,}47°$.

Mol.-Gew. ber. 1169,0; molekulare Konzentration 0,01
gef. 313.3; Dissoziationsgrad 0,91.

0,3449 g in 43,4 g Äthylenbromid: $\Delta = 1{,}145°$.

Mol.-Gew. gef. 338,3; Dissoziationsgrad 0,82 (Mol.-Konz. 0,027).

Die Berechnungen des Molekulargewichts und der Konzentration beziehen sich auf das bimolekulare Additionsprodukt. Der Dissoziationsgrad ist dementsprechend für den Zerfall in 4 Komponenten berechnet.

Adipinsäuredimethylester-Zinntetrabromid. Die Verbindung scheidet sich aus der warmen Lösung der Komponenten beim Erkalten aus. Lange, farblose, Nadeln und unregelmäßige Blättchen, die bei 45° schmelzen und in allen Mitteln gut löslich sind.

0,3326 g Subst.: 0,0802 g SnO_2, 0,4063 g AgBr.

$(CH_2)_4(COOCH_3)_2$, $SnBr_4$	Ber. Sn 19,40	Br 52,24
	Gef. „ 19,00	„ 51,96.

Maleinsäurediäthylester-Zinntetrabromid. Die Verbindung entsteht wie die vorigen aus dem Schmelzfluß der Komponenten. Sie krystallisiert oft in makroskopischen dicken Blättchen von rhombischem Umriß, die außerordentlich zerfließlich sind. Schmelzp. 35—36°.

0,3956 g Subst.: 0,0956 g SnO_2, 0,4838 g AgBr.

$C_2H_2(COOC_2H_5)_2$, $SnBr_4$	Ber. Sn 19,46	Br 52,41
	Gef. „ 19,03	„ 52,04.

Phthalsäuredimethylester-Zinntetrabromid. Beim Abkühlen des Schmelzflusses der äquimolekularen Mengen der Komponenten auf − 20° krystallisiert die Verbindung in eisblumenartig verzweigten Krystallen, die ganz außerordentlich hygroskopisch und auch in Ligroin leicht löslich sind. Bereits bei 20° sind sie geschmolzen.

0,5210 g Subst.: 0,1212 g SnO_2, 0,6134 g AgBr.

$C_6H_4(COOCH_3)_2$, $SnBr_4$	Ber. Sn 18,78	Br 50,58
	Gef. „ 18,31	„ 50,10.

Verhalten des Zinnbromids gegen Oxalsäuredimethylester. Die bei hoher Temperatur (etwa 100°) homogene Schmelze der äquimolekularen Mengen der Komponenten trennt sich über dem Schmelzpunkt des reinen

Digitized by Google

Dimethylesters (54°) in 2 Schichten, von denen die obere (Ester)-Schicht schwach gelb gefärbt ist. Der Ester krystallisiert bereits aus, während das Zinnbromid noch flüssig bleibt. Eine feste Verbindung zwischen diesen Komponenten existiert also nicht.

Beobachtungen ähnlicher Art wurden, wie schon auf S. 112 erwähnt, mit den Dimethylestern von Glutar-, Malein-, Fumar-, Iso- und Tere-phthalsäure gemacht.

Molekulargewichtsbestimmungen von Mono- und Dicarbonsäureestern in Zinntetrabromid. (Vgl. hierzu S. 113).

Wenn auch Zinnbromid bei weitem nicht so hygroskopisch ist wie das Chlorid, so ist es doch erforderlich, die Bestimmungen unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit auszuführen.

Ester		$SnBr_4$ g	Δ	Mol.-Gew.		Molek. Konzentr.
				Gef.	Ber.	
Zimtsaures Äthyl . .	0,2522 g	38,60	0,89°	204	176,1	0,0037
	0,3843 g	38,60	1,31°	213	—	0,0057
Hydrozimts. Äthyl .	0,2101 g	41,7	0,70°	200	178,1	—
	0,4429 g	41,7	1,42°	208	—	—
Butters. Äthyl . . .	0,1171 g	45,4	0,55°	130	116,1	—
Bernsteins. Dimethyl .	0,8161 g	41,2	2,96°	187,5	146	0,136
	0,1714 g	41,2	3,76°	212	—	0,195
Fumarsaures Diäthyl	0,1223 g	41,43	0,415°	199	172	—
Sebacins. Dimethyl .	0,2348 g	46,30	0,48°	294	230	—

Digitized by Google

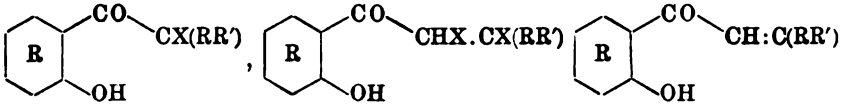
[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

Weitere Untersuchungen über die Bildung von Cumaranonen, Chromanonen und Oxyhydrindonen aus Phenolen;

von *K. v. Auwers.*

(Eingelaufen am 3. Juli 1924.)

In einer Reihe von Arbeiten[1]) ist gezeigt worden, daß aus Oxyketonen von den allgemeinen Typen



wo X ein Halogenatom, R ein Alkyl und R' Wasserstoff oder Alkyl bedeuten, je nach den Versuchsbedingungen und je nach den Besonderheiten im Bau dieser Ketone *Cumaranone*, *Chromanone* und *Oxyhydrindone* entstehen können, wobei jene Oxyketone entweder als fertige Ausgangsmaterialien dienen oder bei gewissen Umsetzungen als Zwischenprodukte auftreten. Als Faktoren, die auf den Verlauf der Reaktionen von Einfluß sind, ergaben sich bisher die *Stellung der Substituenten im Benzolkern* und die *Struktur der Seitenkette.*

Die beiden folgenden Arbeiten bringen weiteres Tatsachenmaterial in je einer dieser beiden Richtungen. Von theoretischen Schlußfolgerungen soll vorläufig abgesehen werden, da zuvor noch weitere Untersuchungen zur Aufklärung bestimmter Fragen erforderlich sind.

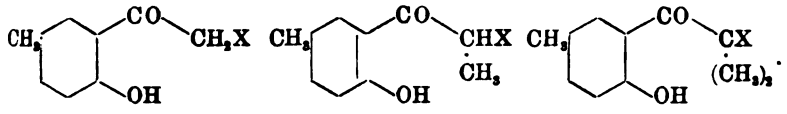
I. Bicyclische Ketone aus p-Kresol und α-Brom-diäthylessigsäure;

von *K. v. Auwers* und *Th. Meißner.*

Aus früheren Beobachtungen hatte sich ergeben, daß von den 3 Verbindungen

[1]) Literatur s. A. 421, 108 Anm. (1920).

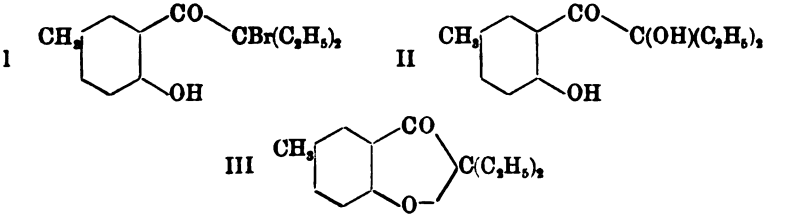
Digitized by Google



die ersten beiden durch Laugen oder Natriumacetat glatt in *Cumaranone* übergeführt werden, während die gleiche Umwandlung bei der dritten nicht durchführbar ist. Das *gem.*-Dimethyl setzt also in diesem Fall der Bildung des Fünfrings Widerstand entgegen.

Es war zunächst festzustellen, ob jede beliebige Gruppe —C(RR') die gleiche Wirkung ausübt. Wir haben zu diesem Zweck die entsprechende Verbindung mit einem *gem.-Diäthyl* und ihr nahestehende Substanzen untersucht. Wir erwarteten dabei, im wesentlichen denselben Verhältnissen zu begegnen, wie bei dem niedrigeren Homologen, fanden jedoch, daß schon dieser kleine Unterschied in der Konstitution sich deutlich bemerkbar macht.

Die Kondensation von *p-Kresolmethyläther* und *α-Brom-diäthylessigsäure-bromid* in Gegenwart von Aluminiumchlorid verläuft allerdings geradeso wie mit *α*-Brom-isobuttersäure-bromid, denn es entsteht in fast quantitativer Ausbeute das *gebromte Keton* I; das *gem.*-Diäthyl verhindert also,



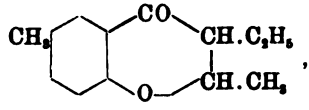
ebenso wie ein *gem.*-Dimethyl, die Verdrängung des Broms durch Chlor, die sonst in der Regel stattfindet.

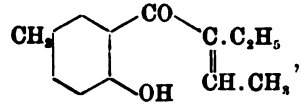
Dagegen verhält sich das neue gebromte Keton gegen *Alkali* anders als das Derivat der Isobuttersäure. Während nämlich dieses bei der Behandlung mit kalter oder heißer Natronlauge einfach sein Brom gegen Hydroxyl austauscht und kein Cumaranon liefert, sind bei der Diäthyl-verbindung beide Reaktionen möglich: In der *Kälte* entstehen das *Dioxyketon* II und das *Cumaranon* III im Verhältnis von etwa 2:1; in der *Hitze*

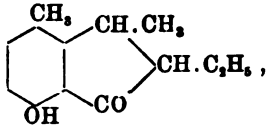
Digitized by Google

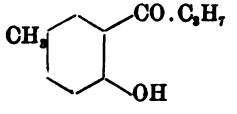
bildet das *bicyclische Keton* sogar das *Hauptprodukt* der Reaktion, während das monocyclische unter diesen Bedingungen zerstört wird, wie die Bildung von *p-Kresotinsäure* beweist. Fertiges Oxyketon II läßt sich jedoch weder durch heißes Alkali, noch durch Erhitzen auf höhere Temperatur in das Cumaranon verwandeln.

Volle Analogie besteht zwischen dem Dimethyl- und dem Diäthyl-derivat in ihrem Verhalten gegen siedendes *Diäthylanilin*, denn auch das saure Keton geht hierbei in ein *Chromanon* (IV) über.

IV 

V 

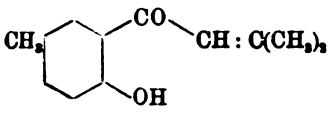
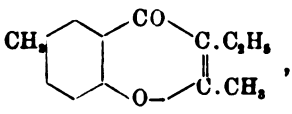
VI 

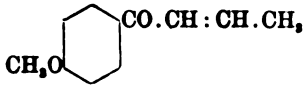
VII 

Als man diese Verbindung aus p-Kresolmethyläther und *α*-Äthyl-crotonylchlorid nach der Friedel-Crafts schen Methode darzustellen suchte, entstand sie nur in geringer Menge; das Hauptprodukt der Reaktion bildete ein fester, alkalilöslicher Körper, in dem man zunächst nach Analogien das *Oxyhydrindon* von der Formel VI vermutete, das gleichfalls durch Umlagerung des primär gebildeten *ungesättigten Ketons* V entstanden sein konnte. Zu dieser Auffassung stimmten jedoch die physikalischen Konstanten der Verbindung nicht, und schließlich wurde sie als *o-Butyro-p-kresol* (VII) erkannt, denn ein Vergleichspräparat, das durch Erhitzen des n-Buttersäureesters vom p-Kresol mit Aluminiumchlorid gewonnen worden war, stimmte in allen Stücken mit der fraglichen Substanz überein. Auch die Produkte, die mit *Semicarbazid* und mit *p-Nitro-phenylhydrazin* aus den beiden Präparaten entstanden, waren identisch.

Bei der Friedel-Craftsschen Reaktion ist also großenteils der Äthylidenrest aus der Seitenkette des Ketons V abgespaltet worden, obwohl zu Anfang gekühlt wurde und während der ganzen Umsetzung die Temperatur nicht über den Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs hinausging. Der Vorgang erinnert an die gleichfalls überraschend leichte Spaltung, die das Keton VIII

Digitized by Google

VIII  , IX  ,

X.  .

erleidet, wenn man es in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad erhitzt, denn dabei zerreißt gleichfalls die Kette an der Stelle der doppelten Bindung, und es entsteht das Phenylhydrazon des o-Aceto-p-kresols.[1])

Schließlich wurden noch der *α-Brom-diäthylessigsäure-ester* und der *α-Äthyl-crotonsäure-ester* des *p-Kresols* der Friesschen Verschiebung durch Aluminiumchlorid unterworfen; Reaktionen, bei denen als Zwischenprodukt wiederum das ungesättigte Keton V auftritt.

Im ersten Fall entstanden regelmäßig Gemische des *Chromanons* IV und des *Oxyhydrindons* VI, wobei bald der eine, bald der andere Bestandteil überwog. Anscheinend spielen hierbei die Art des Erhitzens und die Temperatur eine Rolle. Bei entsprechenden Versuchen mit dem *α-Brom-isobuttersäure-ester* des *p-Kresols* hatte man fast ausschließlich das betreffende Oxyhydrindon und nur Spuren eines Cumaranons oder Chromanons erhalten.[2]) Ob dies auf die Versuchsbedingungen oder die Natur des Ausgangsmaterials zurückzuführen ist, mag vorläufig dahingestellt bleiben.

Im zweiten Fall bildete sich allein oder fast ausschließlich das *Oxyhydrindon* VI. Dieser Befund entspricht der Tatsache, daß auch der *Crotonsäureester* des *p-Kresols* bei der Friesschen Verschiebung nur *Oxyhydrindon* liefert.[3])

Das *Dioxyketon* (II), das *Chromanon* (IV) und das *Oxyhydrindon* (VI) konnten ohne Schwierigkeit durch eine Reihe von Derivaten näher charakterisiert werden, wogegen sich das *Cumaranon* (III) als nahezu indifferent gegen Ketonreagenzien erwies. Es ist dies nicht auffällig, da beispielsweise auch das

---

[1]) Auwers und Lämmerhirt, B. **54**, 1003f. (1921).

[2]) Auwers, Hilliger und Wulf, A. **429**, 238 (1922). — Das damals als ein Cumaranon angesehene Nebenprodukt war vermutlich ein *Chromanon*.

[3]) Auwers und Lämmerhirt, A. **421**, 36 (1920).

Digitized by Google

2,2-Dimethyl- und das 2,2-Methyl-äthyl-derivat des 5-Methyl-cumaranons verhältnismäßig langsam mit Semicarbazid reagieren, und ein *gem.*-Diäthyl in dieser Beziehung regelmäßig stärker hemmend wirkt als *gem.*-Gruppen mit kleineren Radikalen.

Die Struktur des *Dioxyketons* brauchte nicht besonders bewiesen zu werden, da nach seiner Entstehungsweise und prozentischen Zusammensetzung nur die Formel II in Betracht kommen konnte, und überdies die Konstitution der homologen Verbindung seinerzeit einwandfrei festgestellt worden ist.

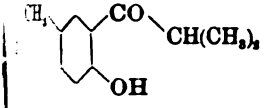
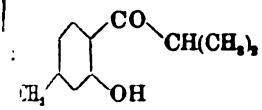
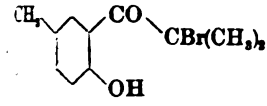
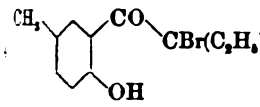
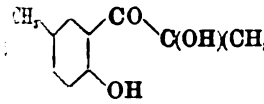
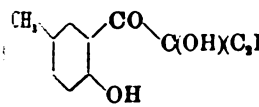
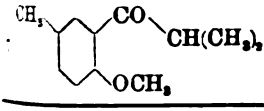
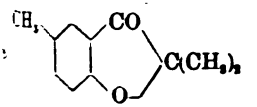
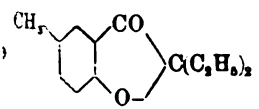
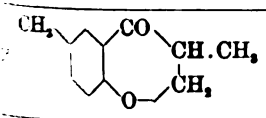
Die Formel des *Chromanons* (IV) ergab sich daraus, daß der Körper 1 und 2 Atome Brom im sauerstoffhaltigen Ring aufnehmen kann, und das einfach gebromte Chromanon durch Abspaltung von Bromwasserstoff in das *Chromon* IX übergeht, das aus p-Kresol und Äthyl-acetessigester synthetisch gewonnen werden konnte.

Das *Oxyhydrindon* erkannte man an der charakteristischen Blaufärbung mit Eisenchlorid und der Bildung eines in überschüssiger Lauge schwer löslichen Natriumsalzes. Außerdem sind bereits mehrere unzweifelhafte Oxyhydrindone nach gleichen Methoden erhalten worden.

Das *Cumaranon* ist negativ dadurch gekennzeichnet, daß es bei gewöhnlicher Temperatur entsprechend seiner Struktur *nicht* mit Brom reagiert und auch, wie bereits bemerkt, mit Ketonreagenzien nicht zur Umsetzung zu bringen ist. Ferner bleibt für die fragliche Verbindung nach Lage der Verhältnisse keine andere Formel übrig. Diesen negativen Argumenten gesellt sich das positive hinzu, daß die physikalischen Eigenschaften des Körpers, insbesondere sein Siedepunkt und seine spektrochemischen Konstanten, seine Zugehörigkeit zur Gruppe der Cumaranone beweisen.

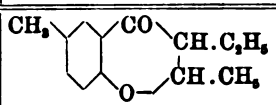
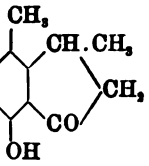
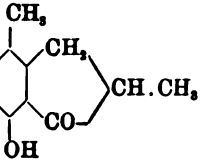
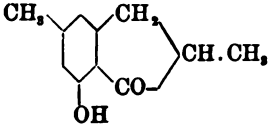
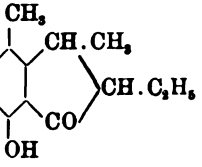
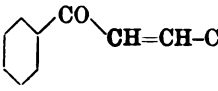
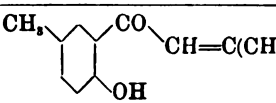
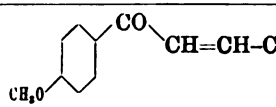
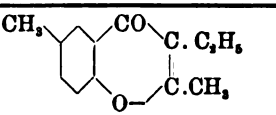
Da entsprechendes auch für die Vertreter der anderen hier genannten Körperklassen gilt, stellen wir hier ihre wichtigsten Konstanten zusammen und fügen zum Vergleich die Werte bei, die bei ähnlich gebauten Substanzen gefunden worden sind. Gleichzeitig teilen wir einige Beobachtungen an ungesättigten Ketonen mit, die als neue Belege für gewisse spektrochemische Regeln dienen können. Wo keine Literatur angegeben ist, finden sich die Originaldaten in dieser und der nachstehenden Arbeit.

Digitized by Google

Formel	Siedep.$_{15}$	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ in %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$ in %	Bemerkungen[1]
	128°	1,044	1,537	+1,18	+1,29	+89	+106	A. **408**, 251 (1915).
	126°	1,042	1,540	+1,35	+1,47	+86	+102	
	159°	1,370	1,573	+1,09	+1,21	+99	+108	B. **47**, 2341 (1914).
	176°	1,307	1,565	+1,06	+1,17	+98	—	
	158°	1,125	1,551	+1,29	+1,41	+100	+108	B. **47**, 2348 (1914).
	164°	1,081	1,541	+1,18	+1,31	+98	+118	
	144°	1,017	1,519	+0,77	+0,82	+47	+54	A. **408**, 225 (1915).
	120°	1,071	1,540	+1,43	+1,52	+88	+104	B. **52**, 116, 123 (1919).
	145°	1,034	1,533	+1,44	+1,54	+84	+103	
	143°	1,115	1,555	+0,94	+1,03	+65	+74	B. **47**, 2347 (1914); **50**, (1917).

[1]) Durch Extrapolation gewonnene unsichere Werte sind in Klammern gesetzt.

Digitized by Google

Nr.	Formel	Siedep.$_{15}$	$d_4^{t°}$	$n_{He}^{t°}$	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ in %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$ in %	Bemerkungen[1]
11		155°	1,064	1,540	+0,94	+1,08	+63	+78	B. 47, 2347 (1914); 50, (1917).
12		150°	[1,144]	[1,571]	*+1,26*	*+1,35*	*+68*	—	bei 63,8°
13		147°	[1,133]	[1,565]	*+1,27*	*+1,36*	*+66*	—	bei 63,8°
14		144°	1,121	1,566	+1,27	+1,37	+70	+75	
15		159°	1,073	1,548	+1,09	+1,18	+66	+75	
16		126°	1,028	1,561	+1,04	+1,10	+50	+57	
17		160°	[1,070]	[1,588]	*+2,52*	*+2,73*	—	—	bei 53,8° A. 421, 4 (1920).
18		161°	1,082	1,584	+1,94	+2,10	+102	+116	
19		173°	1,092	1,554	+0,72	+0,80	+60	—	

[1]) Durch Extrapolation gewonnene unsichere Werte sind in Klammern gesetzt.

Digitized by Google

Die ersten 6 Verbindungen stellen monocyclische *o-Oxyketone* mit und ohne Substituenten in der Seitenkette dar. Ihre spezifischen Exaltationen weichen nur wenig voneinander ab, so daß die Mittelwerte dieser Zahlen als charakteristisch für diese Körpergruppe angesehen werden dürfen.

Will man die optische Wirkung eines Ringschlusses bei diesen Substanzen feststellen, so darf man die hierbei entstehenden *bicyclischen* Verbindungen nicht mit den freien Oxyketonen vergleichen, sondern muß zu diesem Zwecke deren *Äther* heranziehen.[1]) Ein solcher Äther von möglichst ähnlichem Bau ist unter Nr. 7 als Vergleichskörper in die Tabelle eingesetzt worden.

Führt der Ringschluß zu einem *Cumaranon* (Nr. 8 u. 9) oder einem *Chromanon* (Nr. 10 u. 11), so findet jedesmal eine Steigerung sämtlicher Exaltationen statt, doch ist diese für die Cumarone erheblich stärker.[2]) Ein Vergleich der $E\Sigma$-Werte für diese beiden Körperklassen zeigt deutlich, daß die Zugehörigkeit einer Substanz zu einer dieser beiden Gruppen aus ihrem spektrochemischen Verhalten in zweifelsfreier Weise festgestellt werden kann. Dazu kommt, daß Chromanone beträchtlich höher sieden als isomere Cumaranone.

Eine besondere Stellung nehmen die *Oxy-hydrindone* (Nr. 12 bis 15) ein. Da zur Bildung ihres zweiten Ringes nicht, wie bei den eben besprochenen Verbindungen, der Sauerstoff des Hydroxyls mitverwendet wird, sondern die Hydroxylgruppe bleibt, sind in diesem Fall die *freien Oxyketone* die richtigen Vergleichssubstanzen. Es ergibt sich danach, daß diese Art von Ringschluß das Brechungsvermögen unverändert läßt, das Zerstreuungsvermögen aber herabsetzt. Die $E\Sigma$-Werte der Oxyhydrindone für Refraktion und Dispersion geben zusammen wiederum ein charakteristisches Zahlenbild, das mit keinem der für die anderen Körpergruppen geltenden übereinstimmt, demnach gleichfalls einen bestimmten Hinweis auf die Konstitution gibt.

Tatsächlich hat sich auf diesem Gebiet die Spektrochemie auf Schritt und Tritt als das einfachste und sicherste Mittel

---

[1]) Vgl. A. 415, 114 Anm. (1918).
[2]) Vgl. B. 52, 120 (1919).

Digitized by Google

bewährt, um rasch die Natur der einzelnen Reaktionsprodukte zu erkennen; ihre Anwendung kann daher bei ähnlichen Untersuchungen dringend empfohlen werden. Natürlich müssen die „Normalwerte" der spezifischen Exaltationen für die betreffenden Körpergruppen bekannt sein, und die untersuchten Proben einen genügenden Reinheitsgrad besitzen.

Die Beobachtungen an den *ungesättigten Ketonen* (Nr. 16—19) zeigen zunächst wieder den bekannten exaltationssteigernden Einfluß eines Methoxyls und die noch stärkere Wirkung einer Hydroxylgruppe.[1]) Zweitens bieten sie ein sehr charakteristisches Beispiel für die gleichfalls bekannte Regel, daß bei *ungesättigten* Verbindungen der Ringschluß die Exaltationen herabsetzt.[2])

Schließlich sei noch auf eine Eigentümlichkeit hingewiesen, die bei den *Siedepunkten der Oxy hydrindone* besteht. Nach Beobachtungen, die unter annähernd gleichen Bedingungen angestellt wurden, sieden das 7-*Oxyhydrindon* und einige seiner Homologen unter 9 mm Druck bei folgenden Temperaturen:

Stammkörper	129°	3,4-Dimethyl-derivat	142°
4-Methyl-derivat	145°	2,5-Dimethyl-derivat	135°
2,4-Dimethyl-derivat	138°	3,4-Dimethyl-2-äthyl-derivat	151°.

Der Eintritt eines Methyls in den *Benzolkern erhöht* den Siedepunkt in der für Homologe üblichen Weise; dagegen *sinkt* der Siedepunkt, wenn Methyl in den *sauerstoffhaltigen Ring* eingeführt wird. Erst Zutritt eines zweiten Substituenten vermag den Siedepunkt wieder zu heben. Ähnlich ergab sich früher[3]) für die *Chromanone*, daß die im Heteroring methylierten Homologen fast die gleichen Siedepunkte besitzen wie die zugehörigen Stammkörper.

Experimenteller Teil.

Ein Teil des erforderlichen Ausgangsmaterials wurde uns in Form von *Diäthyl-essigsäure* bzw. *Diäthyl-malonsäure* von der Firma Kalle u. Co. und den Elberfelder Farbenfabriken zur Verfügung gestellt, denen wir für dieses wertvolle Entgegenkommen aufrichtig danken. Weitere Mengen bereiteten wir selber, indem wir Dinatrium-malonsäureester mit Bromäthyl behandelten, den Diäthyl-malonsäureester nach den Angaben von Michael[4]) durch 50-proc. Kalilauge von beigemengten Monoäthyl-derivat befreiten, die Diäthyl-malonsäure über das Calciumsalz reinigten und sie schließlich zur Kohlensäureabspaltung 2 Stunden unter Rückfluß auf 180° erhitzten. Aus

[1]) Vgl. A. 408, 220 ff. (1915).
[2]) Vgl. A. 415, 135 ff. (1918).
[3]) A. 421, 19 (1920).
[4]) J. pr. [2] 72, 537, 547, 551 (1905).

Digitized by Google

88 g **Malonsäure-diäthylester** wurden 27 g reine Diäthyl-essigsäure vom Siedep. 190° gewonnen.

Zur **Darstellung** des *a-Brom-diäthyl-essigsäure-bromids* ließ man in bekannter Weise auf ein Gemisch von 95 g Säure und 8,5 g rotem Phosphor allmählich 240 g Brom einwirken. Das Rohprodukt wurde im Vakuum destilliert. Die Ausbeute entsprach der theoretischen.

Farblose Flüssigkeit von schwachem, stechendem Geruch. Siedep.$_{14}$: 90—91°; Siedep.$_{20}$: 94°.

0,2791 g Subst.: 21,7 ccm $n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_6H_{10}OBr_2$ Ber. Br 62,0 Gef. Br 62,1.

o-[α-Brom-diäthyl-aceto]-p-kresol (I). Zu einer Lösung von 23,7 g p-Kresolmethyläther (1 Molg.) und 50 g Brom-diäthyl-essigsäure-bromid (1 Molg.) in 200 ccm trocknem Schwefelkohlenstoff gab man im Laufe von $^1/_2$ Stunde 28,5 g Aluminiumchlorid (1 Molg.) und erwärmte darauf 6 Stunden auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Gasentwicklung. Nach der üblichen Aufarbeitung nahm man das ölige Reaktionsprodukt in Äther auf, schüttelte die Lösung zur Entfernung von etwas Kresotinsäure mit Soda durch, trocknete über Natriumsulfat und rektifizierte nach dem Verjagen des Äthers mehrfach im Vakuum. Die Ausbeute betrug 54 g, war also annähernd theoretisch.

Das *gebromte Keton* ist ein klares, gelbes Öl, das sich beim Stehen an der Luft allmählich grün färbt und unter 14 mm Druck konstant bei 175° siedet.

0,21955 g Subst.: 7,7 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{13}H_{17}O_2Br$ Ber. Br 28,0 Gef. Br 28,0.

$d_4^{21,6} = 1{,}3047$. — $d_4^{20} = 1{,}307$. — $n_\alpha = 1{,}55774$, $n_{He} = 1{,}56469$, $n_\beta = 1{,}58442$ bei 21,6°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5654$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{17}O'O''Br$ (285,05)	67,39	67,81	1,39
Gef.	70,41	71,13	2,75
EM	+3,02	+3,32	+1,36
$E\Sigma$	+1,06	+1,17	+98 %

Die Zahlen ergeben, daß beide Präparate keine nachweisbaren Mengen von Chlorverbindungen enthielten, was auch die Analyse bestätigt.

o-[α-Oxy-diäthylaceto]-p-kresol (II). 25 g des gebromten Ketons wurden mit 200 ccm 2 n-Natronlauge 6 Stunden auf der Maschine geschüttelt, wobei es sich bis auf einen kleinen

Digitized by Google

Rest auflöste. Man zog nach dem Ansäuern erschöpfend mit Äther aus, verdampfte den Äther und behandelte den Rückstand mehrfach in petrolätherischer Lösung mit Claisenscher Kalilauge.[1]) Aus der methylalkoholisch-alkalischen Schicht trieb man den Alkohol ab, säuerte unter Kühlung mit Schwefelsäure an, nahm in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und rektifizierte im Vakuum. Es wurden 8 g = 45 Proc. d. Th. an *Dioxyketon* erhalten.

Die petrolätherische Lösung dampfte man gleichfalls ein und unterwarf den Rückstand der Vakuumdestillation. Es gingen 3 g = 18 Proc. d. Th. *Diäthyl-methyl-cumaranon* über.

Das *α-Oxy-diäthylaceto-p-kresol* siedet unter 18 mm Druck bei 166—168°, erstarrt, wenn es genügend rein ist, in der Vorlage und kann aus niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisiert werden. Es bildet glasglänzende, derbe Prismen und schmilzt bei 43—44°.

0,1767 g Subst: 0,4568 g CO_2, 0,1278 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_3$	Ber.	C 70,2	H 8,2
	Gef.	„ 70,5	„ 8,1.

Die spektrochemische Untersuchung wurde an einem unterkühlten Präparat ausgeführt.

$d_4^{21,1} = 1{,}0796$. — $d_4^{21^0} = 1{,}081$. — $n_\alpha = 1{,}53392$, $n_{He} = 1{,}54040$, $n_\beta = 1{,}55820$, $n_\gamma = 1{,}57750$ bei 21,1°. — $n_{He}^{20^0} = 1{,}5409$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{18}O_3$'O''|$^{=}_{3}$ (222,14)	61,32	61,69	1,22	1,96
Gef.	63,95	64,60	2,41	4,27
EM	+2,63	+2,91	+1,19	+2,31
EΣ	+1,18	+1,31	+98 %	+118 %

Das *Semicarbazon* des Körpers bildet sich leicht, denn es begann sich schon nach 1 Stunde abzuscheiden; jedoch ließ man zur Vervollständigung der Reaktion das Gemisch 3 Tage bei etwa 40° stehen.

Weiße Nädelchen aus stark verdünntem Alkohol. Schmelzp. 180—181°. Leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol und Äther, schwerer in Eisessig und Wasser.

0,1374 g Subst.: 18,0 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{14}H_{21}O_3N_3$	Ber.	N 15,0	Gef. N 14,9.

2,2-Diäthyl-5-methyl-cumaranon (III). 21 g gebromtes Keton kochte man 4 Stunden mit 100 ccm 2 n-Natronlauge und leitete

[1]) A. 418, 96 Anm. (1919).

Digitized by Google

dann durch die rotgelbe Lösung, in der etwas Öl herumschwamm, Wasserdampf. Das übergetriebene Öl nahm man in Äther auf, trocknete, verdampfte den Äther und destillierte den Rückstand im Vakuum. Es gingen 10 g = 68 Proc. d. Th. Cumaranon über.

Aus dem Kolbenrückstand schied sich beim Ansäuern ein Öl ab, das in gleicher Weise behandelt wurde. Unter 14 mm Druck ging das meiste zwischen 120—130° als farbloses Öl über, das rasch erstarrte. Man wusch mit Leichtbenzin und krystallisierte die Substanz aus Wasser um. Der Schmelzpunkt 150° und die sonstigen Eigenschaften, desgleichen eine Verbrennung, erwiesen, daß *α-Kresotinsäure* vorlag.

Das *2,2-Diäthyl-5-methyl-cumaranon* ist ein schwach gelblich gefärbtes Öl, das unter 15 mm Druck bei 145—146° siedet.

0,1353 g Subst.: 0,3780 g CO_2, 0,0955 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O_2$	Ber. C 76,4	H 7,9
	Gef. „ 76,2	„ 7,9.

$d_4^{22,6} = 1,0320$. — $d_4^{20} = 1,034$. — $n_\alpha = 1,52549$, $n_{He} = 1,53141$, $n_\beta = 1,54797$, $n_\gamma = 1,56575$ bei 22,6°. — $n_{He}^{20} = 1,5326$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{16}O\overset{\prime\prime}{O}\overset{\prime}{}_2$ (204,13)	57,73	58,09	1,17	1,89
Gef.	60,67	61,24	2,15	3,83
EM	+2,94	+3,15	+0,98	+1,94
EΣ	+1,44	+1,54	+84%	+103%

Als eine Probe des Cumaranons in alkoholischer Lösung mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin 4 Wochen bei 40—50° stehen gelassen wurde, hatte sich ein rotes Öl abgeschieden, das möglicherweise ein unreines Nitrophenylhydrazon war. Näher untersucht wurde das Produkt nicht.

2,6-Dimethyl-3-äthyl-chromanon (IV). 17 g gebromtes Keton wurden mit 85 g Diäthylanilin 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Gemisch färbte sich bald dunkelrot und erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Das beim Eintragen in eiskalte verdünnte Schwefelsäure abgeschiedene Öl nahm man in Äther auf, wusch die Lösung mehrfach mit Schwefelsäure, Natronlauge und Wasser, trocknete über Chlorcalcium und verdampfte den Äther. Bei der dann folgenden Destillation ging alles bei 151—153° unter 13 mm Druck über. Die Ausbeute betrug 11 g, d. h. annähernd die theoretische Menge.

Das Chromanon ist ein schwach gelbliches Öl von etwas süßlichem Geruch.

Digitized by Google

0,19245 g Subst.: 0,5374 g CO_2, 0,1370 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O_2$	Ber. C 76,4	H 7,9
	Gef. „ 76,2	„ 8,0.

$d_4^{21,0} = 1{,}0627$. — $n_\alpha = 1{,}53380$, $n_{He} = 1{,}53912$, $n_\beta = 1{,}55386$, $n_\gamma = 1{,}56988$ bei 21,0°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{16}O\overset{\prime}{O}\overset{\prime\prime}{F}_3$ (204,13)	57,73	58,09	1,17	1,89
Gef.	59,64	60,19	1,91	3,37
EM	+1,91	+2,10	+0,74	+1,48
EΣ	+0,94	+1,03	+63%	+78%

Zur Gewinnung eines *Semicarbazons* ließ man das übliche Gemisch von Keton, Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 40—50° stehen. Erst nach 3 Tagen begannen sich aus der Lösung Krystalle abzuscheiden, deren Menge langsam zunahm. Nach 8 Tagen saugte man den Niederschlag ab, wusch mit Wasser und krystallisierte aus stark verdünntem Alkohol um.

Feinkrystallinisches Pulver vom Schmelzp. 210—211°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Wasser, fast unlöslich in Benzol.

0,07245 g Sub.t.: 10,0 ccm N (12°, 742 mm).

$C_{14}H_{19}O_2N_3$ Ber. N 16,1 Gef. N 15,9.

Als das Keton in alkoholischer Lösung mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin auf dem Wasserbad gelinde erwärmt wurde, schieden sich nach 24 Stunden die ersten Krystalle des *p-Nitrophenylhydrazons* ab. Man erwärmte noch 2 Tage, saugte dann ab und krystallisierte die Substanz aus wenig Alkohol um.

Derbe, ziegelrote Prismen vom Schmelzp. 207—209°. Mäßig löslich n Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Benzol.

0,13055 g Subst.: 14,2 ccm N (15°, 740 mm).

$C_{19}H_{21}O_2N_3$ Ber. N 12,4 Gef. N 12,3.

2,6-Dimethyl-3-äthyl-3-brom-chromanon. Zu einer Lösung von 2 g des Chromanons in trocknem Schwefelkohlenstoff gab man unter Kühlung mit Eiswasser die äquimolekulare Menge (1,6 g) Brom. Als nach 2 Tagen die Farbe des Broms verschwunden und die Entwickelung von Bromwasserstoff beendet war, saugte man den Schwefelkohlenstoff durch einen trocknen Luftstrom ab. Es hinterblieb ein rötlich-gelbes Öl, das sich bei der Analyse als *Monobromderivat* erwies.

0,18165 g Subst.: 6,35 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{13}H_{15}O_2Br$ Ber. Br 28,2 Gef. Br 27,9.

2,6-Dimethyl-3-äthyl-2,3-dibrom-chromanon. Ließ man das gleiche Gemisch im Sonnenlicht stehen, so schieden sich im

Digitized by Google

Laufe einiger Tage in geringer Menge lange Nadeln aus, die man durch Abpressen von anhaftendem Öl befreite und aus Benzol umkrystallisierte.

Feine, gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 119—120°. Mäßig löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Benzin.

0,0496 g Subst.: 2,75 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{13}H_{14}O_2Br_2$ Ber. Br 44,2 Gef. Br 44,3.

2,6-Dimethyl-3-äthyl-chromon (VIII). Ein Gemisch von 1,5 g Monobromchromanon und 5 g Diäthylanilin erhielt man 4 Stunden in gelindem Sieden und arbeitete dann das Reaktionsgemisch in ähnlicher Weise auf, wie es bei der Darstellung des Chromanons beschrieben ist.

Das *Chromon* ging unter 13 mm Druck zwischen 168° und 173° als gelbes Öl über.

0,1399 g Subst.: 0,3958 g CO_2, 0,0853 g H_2O.

$C_{13}H_{14}O_2$ Ber. C 77,2 H 7,2
Gef. „ 77,2 „ 6,8.

$d_4^{11,6} = 1{,}0997$. — $d_4^{20} = 1{,}092$. — $n_\alpha = 1{,}55154$, $n_{He} = 1{,}55781$, $n_\beta = 1{,}57457$ bei 11,6°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5540$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{14}O^{\cdot}O'\overline{\Gamma}_4$ (202,11)	57,23	57,62	1,26
Gef.	58,69	59,24	2,01
EM	+1,46	+1,62	+0,75
EΣ	+0,72	+0,80	+60 %

In Schwefelkohlenstoff nahm der Körper 1 Molg. Brom auf; das Reaktionsprodukt war identisch mit dem oben beschriebenen *Dibrom-chromanon.*

Zur *Synthese des Chromons* ließ man ein Gemisch von 5 g Äthyl-acetessigester, 30 g p-Kresol und wenig Alkohol auf 40 g gut gekühltes Phosphorpentoxyd fließen. Als man die entstandene zähe Masse auf dem Sandbad langsam erhitzte, trat bei 120° eine lebhafte Reaktion ein, bei der die Temperatur um 40° stieg. Man hielt sie noch $^1/_2$ Stunde auf 140°, ließ dann erkalten, gab Wasser hinzu und schüttelte mit Äther aus. Den nach dem Verdampfen des Äthers hinterbliebenen Rückstand behandelte man in petrolätherischer Lösung mit Claisenscher Lauge, um Kresotinsäure zu entfernen, destillierte nach dem Trocknen den Petroläther ab und rektifizierte den Rückstand im Vakuum. Unter 15 mm Druck ging zwischen 175° und 178°

Digitized by Google

ein Öl über, das mit Brom das *Dibromid* vom Schmelzp. 120° gab, also das erwartete *Dimethyl-äthyl-chromon* war.

Kondensation von p-Kresol-methyläther mit α-Äthyl-crotonylchlorid.

Eine Lösung von 11 g Äther und 12 g Chlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff versetzte man innerhalb ¼ Stunde unter Kühlung durch Eiswasser mit 12 g Aluminiumchlorid, ließ das Ganze über Nacht stehen und erwärmte am andern Tag noch 3 Stunden gelinde auf dem Wasserbad. Man goß den Schwefelkohlenstoff ab, versetzte den Rückstand mit Eis und Salzsäure, zog mit Äther aus, dampfte die Lösung ein und gab zum Rückstand Petroläther und Claisensche Kalilauge.

Aus der petrolätherischen Schicht wurde 1 g eines Öles gewonnen, das unter 13 mm bei 155—157° überging und durch sein p-Nitrophenylhydrazon als das oben beschriebene *Dimethyl-äthyl-chromanon* identifiziert wurde. Die Ausbeute entsprach 6 Proc. d. Th.

Aus der Lauge fiel beim Ansäuern ein Öl, das zunächst in Äther über Natriumsulfat getrocknet und dann im Vakuum rektifiziert wurde. Es gingen 9,5 g eines gelben Öles über, das in der Vorlage z. T. zu derben Krystallen erstarrte. In einer Kältemischung wurde das ganze Destillat fest und konnte aus Petroläther umkrystallisiert werden. Der Körper schmolz bei 32—33° und gab mit Eisenchlorid eine Färbung, die je nach der Konzentration der Lösung rein blau oder violett aussah. Beim Verreiben mit 2n-Natronlauge schied sich das Natriumsalz krystallinisch ab und ging beim Verdünnen mit Wasser in Lösung.

Wie bereits im allgemeinen Teil gesagt wurde, war der Körper nicht das erwartete Oxyhydrindon, sondern das *o-Butyro-p-kresol.* Zur Darstellung eines Vergleichspräparates[1]) bereitete man zunächst in üblicher Weise den *n-Buttersäureester* des *p-Kresols* aus Buttersäure, p-Kresol und Phosphoroxychlorid. Der Ester ist ein farbloses Öl, das bei 140—141° siedet.

0,1785 g Subst.: 0,4721 g CO_2, 0,1209 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$	Ber. C 74,1	H 7,9
	Gef. „ 74,2	„ 7,8.

[1]) Dieses Präparat wurde von Herrn Ph. Bullmann dargestellt.

Digitized by Google

Zur Umlagerung in das *Butyro-kresol* versetzte man unter Eiskühlung 10 g des Esters mit 15 g Aluminiumchlorid und erhitzte darauf das Gemisch im Ölbad 3 Stunden auf 120—130°. Das Reaktionsprodukt, ein fester Kuchen, wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt und das entstandene Keton schließlich im Vakuum destilliert, wobei es unter einem Druck von 15 mm konstant bei 132—133° überging und in der Vorlage alsbald erstarrte. Das Präparat schmolz für sich und mit dem anderen gemischt bei 32—33° und stimmte auch in den übrigen Eigenschaften mit ihm überein.

0,1140 g Subst.: 0,3089 g CO_2, 0,0790 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$ Ber. C 74,1 H 7,9
Gef. „ 73,9 „ 7,8.

$d_4^{16,5} = 1{,}0188$; daraus $d_4^{16,2} = 1{,}0191$. — $n_\alpha = 1{,}51778$, $n_{He} = 1{,}52400$, $n_\beta = 1{,}54134$ bei 56,2°

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{14}O'O''$ (178,11)	50,60	50,93	1,07
Gef.	52,94	53,48	2,01
EM	+2,34	+2,55	+0,94
EΣ	+1,31	+1,43	+88 %

Die gefundenen spezifischen Exaltationen stimmen, unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Untersuchung bei höherer Temperatur ausgeführt wurde, vortrefflich mit den Beobachtungen an analog gebauten Oxyketonen überein.[1])

Das *p-Nitrophenylhydrazon* des o-Butyro-p-kresols krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in derben, ziegelroten Prismen vom Schmelzp. 184° bis 186°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, fast unlöslich in Benzol. Die Identität der aus den verschiedenen Präparaten des Ketons gewonnenen Proben wurde durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt festgestellt.

0,1030 g Subst.: 12,3 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N_3$ Ber. N 13,4 Gef. N 13,6.

Bei der Behandlung des o-Butyro-p-kresols mit *Semicarbazid* unter den üblichen Bedingungen entstanden regelmäßig 2 Verbindungen nebeneinander: als Hauptprodukt eine *weiße*, alkalilösliche Substanz vom Schmelzp. 190°; daneben in geringerer Menge ein *gelber* Körper, der bei 159—160° schmilzt, von alkoholischer Lauge aufgenommen wird, aber beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfällt. Die nähere Untersuchung dieser Substanzen steht noch aus.

[1]) Vgl. A. 408, 224 f. (1915).

Digitized by Google

α-Brom-diäthylessigsäureester des p-Kresols und Aluminiumchlorid.

Äquimolekulare Mengen p-Kresol und Säurebromid wurden im Ölbad allmählich bis auf 130° erhitzt. Bei 90° begann eine lebhafte Entwickelung von Bromwasserstoff, die bei 120° stürmisch wurde und $1^1/_2$ Stunden anhielt. Das Reaktionsprodukt, der *α-Brom-diäthylessigsäure-p-kresylester*, ging als schweres, farbloses Öl unter 15 mm Druck bei 167—168° über. Ausbeute: 70 Proc. d. Th.

0,2104 g Subst.: 7,35 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{12}H_{17}O_2Br$ Ber. Br 28,0 Gef. Br 27,9.

Zur Umlagerung erhitzte man den Ester mit dem doppelten Gewicht Aluminiumchlorid 3 Stunden im Ölbad auf 140—150°, pulverisierte nach dem Erkalten die grünrote, glasartige Masse, gab Eis und konz. Salzsäure hinzu und nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf. Die grün fluoreszierende Lösung schüttelte man so oft mit 2n-Natronlange durch, bis diese sich nicht mehr rot färbte, säuerte die alkalischen Auszüge an, zog mit Äther aus und dampfte beide ätherische Lösungen ein.

Der *alkaliunlösliche* Teil der Reaktionsprodukte ging bei den einzelnen Versuchen im Vakuum der Wasserstrahlpumpe inkonstant zwischen 140° und 190° über. Durch p-Nitrophenylhydrazin wurde aus ihm ein Hydrazon vom Schmelzp. 207° bis 209° gefällt, das sich als identisch mit dem oben beschriebenen Derivat des *2,6-Dimethyl-3-äthyl-cumaranons* erwies. Bei einen Versuch wurden 48 Proc. der theoretischen Ausbeute an diesem Keton gewonnen, bei einem anderen nur eine verhältnismäßig geringe Menge.

Der *alkalilösliche* Teil pflegte einheitlicher zu sein. Beispielsweise siedete bei einem Versuch[1]), der in der Hauptsache alkalilösliche Produkte geliefert hatte, der allergrößte Teil unter einem Druck von 10 mm bei 150—153°; nur wenige Tropfen gingen bei tieferer Temperatur über, und auch der Nachlauf war gering. Das über sein Semicarbazon gereinigte Keton siedete konstant bei 149,6—150,2° unter 8,5 mm Druck.

Diese Verbindung, das *3,4-Dimethyl-2-äthyl-7-oxy-hydrindon*, ist ein schwach gelblich gefärbtes Öl, das mit Eisenchlorid eine blaue Färbung gibt. Das Natriumsalz ist in überschüssiger

[1]) Dieser Versuch wurde von Herrn Dr. Allardt ausgeführt.

Digitized by Google

Lauge schwer löslich; von Wasser wird es mit grünstichig gelber Farbe aufgenommen.

0,1526 g Subst.: 0,4284 g CO_2, 0,1084 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O_2$	Ber. C 76,4	H 7,9
	Gef. „ 76,6	„ 7,9.

$d_4^{12,2} = 1{,}0806$. — $d_4^{20} = 1{,}078$. — $n_\alpha = 1{,}54590$, $n_{He} = 1{,}55190$, $n_\beta = 1{,}56733$, $n_\gamma = 1{,}58263$ bei 12,2°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5484$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{16}O'O''\overline{\Gamma}_3$ (204,13)	57,61	57,97	1,17	1,89
Gef.	59,83	60,38	1,94	3,30
EM	+2,22	+2,41	+0,77	+1,41
EΣ	+1,09	+1,18	+66 %	+75 %

Das *Semicarbazon* fällt aus Alkohol als weißes krystallinisches Pulver aus und schmilzt bei 186—188°.

0,0563 g Subst.: 8,1 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{14}H_{19}O_2N_3$	Ber. N 16,1	Gef. N 16,2.

Das *p-Nitrophenylhydrazon* bildet kleine, orangerote, glänzende Prismen vom Schmelzp. 218—219°. Krystallisationsmittel: Alkohol. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, mäßig in Alkohol, schwer in Benzol.

0,0980 g Subst.: 11,0 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{19}H_{21}O_3N_3$	Ber. N 12,4	Gef. N 12,6.

α-Äthyl-crotonsäureester des p-Kresols und dessen Umlagerung.

Beim Zusammenbringen äquimolekularer Mengen von p-Kresol- und Crotonylchlorid begann die Umsetzung bereits bei Zimmertemperatur und wurde bei 80° lebhaft; durch Erwärmen auf 130—140° wurde sie beendet. Eine Destillation im Vakuum lieferte den Ester als farbloses Öl in theoretischer Ausbeute. Siedep.$_{12}$: 144—146°.

0,22975 g Subst.: 0,6421 g CO_2, 0,1649 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O_2$	Ber. C 76,4	H 7,9
	Gef. „ 76,2	„ 8,0.

$d_4^{14,6} = 1{,}0134$. — $d_4^{20} = 1{,}009$. — $n_\alpha = 1{,}51112$, $n_{He} = 1{,}51566$, $n_\beta = 1{,}52680$, $n_\gamma = 1{,}53675$ bei 14,6°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5132$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{16}O'O''\overline{\Gamma}_4$ (204,13)	59,42	59,82	1,31	2,09
Gef.	60,36	60,81	1,55	2,52
E M	+0,94	+0,99	+0,24	+0,43
EΣ	+0,46	+0,49	+18%	+21%

Digitized by Google

Zur *Umlagerung* gab man zu dem gekühlten Ester nach und nach das doppelte Gewicht Aluminiumchlorid, erhitzte 3 Stunden auf 130—140° nnd arbeitete in bekannter Weise auf. Das Reaktionsprodukt wurde in Petroläther mit Claisenscher Kalilauge durchgeschüttelt, wobei alles in das Alkali hineinging, denn beim Verdunsten der petrolätherischen Schicht hinterblieb nichts. Das aus dem Alkali durch Ansäuern in Freiheit gesetzte Öl wurde im Vakuum destilliert und erwies sich als *3,4-Dimethyl-2-äthyl-7-oxy-hydrindon.* Seine Menge betrug 8 g = 60 Proc. d. Th.

Bei einem anderen Versuch erhielt man daneben eine geringe Menge — etwa den 10. Teil vom Gewicht des Hydrindons — des oben beschriebenen *Chromanons.*

p-Crotonyl-anisol(X). Zu einer Lösung von 34 g Anisol im 3-fachen Volumen Schwefelkohlenstoff gab man 27 g Crotonylchlorid und in Anteilen 46 g Aluminiumchlorid. Hierbei schied sich unter lebhafter Reaktion ein roter krystalliner Niederschlag ab. Man erwärmte 4 Stunden auf dem Wasserbad, destillierte den Schwefelkohlenstoff ab, versetzte mit Eis und Salzsäure, trocknete das ölige Reaktionsprodukt in Äther über Natriumsulfat und destillierte es im Vakuum.

Der Körper ging unter 15 mm Druck bei 165—167° als schwach gelb gefärbtes Öl über. In einer Kältemischung erstarrte es zu derben, gelben Krystallen, die bei 22° schmolzen.

0,1059 g Subst.: 0,2915 g CO_2, 0,0648 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_2$	Ber. C 75,0	H 6,9
	Gef. „ 75,1	„ 6,8.

$d_4^{11,7} = 1,0906$. — $n_\alpha = 1,57861$, $n_{He} = 1,58723$, $n_\beta = 1,61003$, $n_\gamma = 1,63306$ bei 11,7°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O\overset{\cdot}{C}\overset{\cdot}{O}''\vert^{=}_{4}$ (176,10)	50,22	50,58	1,17	1,87
Gef.	53,63	54,28	2,36	4,04
EM	+3,41	+3,70	+1,19	+2,17
EΣ	+1,94	+2,10	+102%	+116%.

Zur Charakterisierung des ungesättigten Ketons stellte man sein *Dibromid* dar. Es schied sich in weißen Nädelchen ab, als man äquimolekulare Mengen von Keton und Brom unter Kühlung in Schwefelkohlenstoff zusammengab. Der Körper läßt sich aus Ligroin umkrystallisieren und schmilzt bei 104,5—105,5°.

0,1172 g Subst.: 6,95 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{11}H_{12}O_2Br_2$ Ber. Br 47,6 Gef. Br 47,4.

Digitized by Google

Physikalische Konstanten einiger Oxy-hydrindone.[1])

7-Oxy-hydrindon. Der Siedepunkt dieser Substanz wurde früher[2]) bei 144° unter 20 mm Druck beobachtet; F. Mayer und van Zütphen[3]) fanden dagegen Siedep.$_{12}$ = 128°. Eine neue Bestimmung lieferte uns den Wert Siedep.$_{9,5}$ = 128—130,5°.

2,4-Dimethyl-7-oxy-hydrindon. Siedep.$_8$ = 136,5—137,5°. — $d_4^{23,3}$ = 1,0890. — n_α = 1,53885, n_{He} = 1,54501, n_β = 1,56131 bei 63,8°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O'O''$ (176,10)	48,42	48,74	1,05
Gef.	50,65	51,13	1,74
EM	+2,23	+2,39	+0,69
EΣ	+1,27	+1,36	+66%

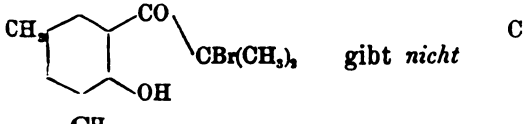
3,4-Dimethyl-7-oxy-hydrindon. Siedep.$_8$ = 140,3°. — $d_4^{24,0}$ = 1,0997; daraus $d_4^{23,3}$ = 1,0999. — n_α = 1,54525, n_{He} = 1,55156, n_β = 1,56825 bei 63,8°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O'O''$ (176,10)	48,42	48,74	1,05
Gef.	50,64	51,12	1,76
EM	+2,22	+2,38	+0,71
EΣ	+1,26	+1,35	+68%

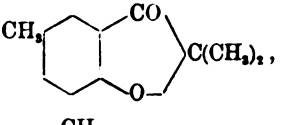
II. Bicyclische Ketone aus m-Kresol und α-Bromisobuttersäure;

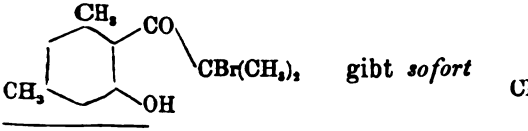
von *K. v. Auwers* und *J. Koch.*

Läßt man α-Brom-isobutyrylbromid in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf die Methyläther des *p-Kresols*[4]) und des *sym. m-Xylenols*[5]) wirken, so erhält man im ersten Fall ein gebromtes Keton, das sich auf keine Weise in ein Cumaranon überführen läßt, während im anderen Fall das primäre Reaktionsprodukt sofort freiwillig in ein solches bicyclisches Keton übergeht. Man hat also den Gegensatz:

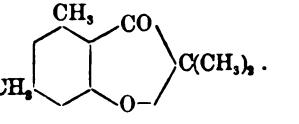


gibt *nicht*





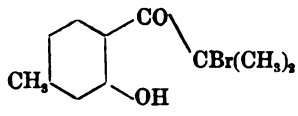
gibt *sofort*

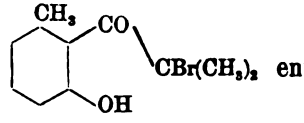


[1]) Die Bestimmungen wurden von Herrn Dr. Allardt ausgeführt.
[2]) Auwers, B. 49, 2412 (1916). [3]) B. 57, 618 (1924).
[4]) B. 47, 2334 (1914); 50, 221 (1917). [5]) A. 421, 59 (1920).

Digitized by Google

Es war zu prüfen, ob die *größere Zahl* oder die *Stellung* der Substituenten im Xylenolderivat den Unterschied im Verhalten der gebromten Ketone bedinge. Ergab sich, was von vornherein wahrscheinlich war, letzteres, so war weiter festzustellen, in welcher der beiden möglichen *meta*-Stellungen eine Methylgruppe den Ringschluß am wirksamsten fördert. Man konnte hoffen, beide Fragen durch eine genaue Untersuchung der Reaktion zwischen einem Äther des *m-Kresols* und *α*-Bromisobuttersäurebromid lösen zu können, denn hierbei konnten primär die beiden Ketone



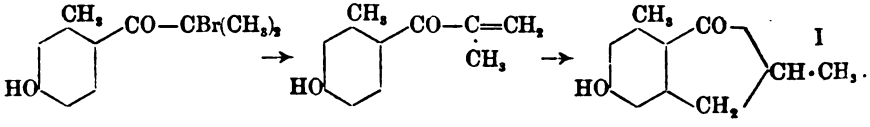
und


entstehen,

deren Verhalten den gewünschten Aufschluß geben mußte. Allerdings war es fraglich, ob bei dem zu erwartenden verwickelten Verlauf der Umsetzung eine völlige Aufklärung der Verhältnisse möglich sein würde.

m-Kresolmethyläther und α-Brom-isobutyrylbromid.

Wir haben zunächst äquimolekulare Mengen von *m-Kresolmethyläther* und *α-Brom-isobutyrylbromid* in Gegenwart von 2 Molgew. Aluminiumchlorid aufeinander einwirken lassen. Hierbei entstanden etwa 40 Proc. mit Wasserdampf flüchtige Produkte, die als rötlich gefärbtes Öl übergingen, während eine dunkle, zähe Masse im Kolben zurückblieb. Aus dieser ließ sich durch Destillation unter vermindertem Druck und Umkrystallisieren ein farbloser Körper vom Schmelzp. 190—191° isolieren, der ein halogenfreies *Keton* war und der Bruttoformel $C_{11}H_{12}O_2$ entsprach. Da die Substanz ihrem Verhalten nach keine Äthylendoppelbindung besaß, war anzunehmen, daß in ihr *das 2,7-Dimethyl-5-oxy-hydrindon* (I) vorlag, das auf folgendem Wege entstanden war:



Die Eigenschaften der Verbindung und ihrer Derivate (vgl. exper. Teil) stimmten mit dieser Auffassung überein; nament-

Digitized by Google

lich die glatte Bildung eines *Tribromderivates* mit einem beweglichen Bromatom sprach für die Richtigkeit jener Formel. Bewiesen wurde sie überdies dadurch, daß sich der Körper nach bekannter Methode[1]) durch Erhitzen des α-Brom-isobuttersäureesters des m-Kresols mit Aluminiumchlorid darstellen ließ.

Der Ringschluß zum Hydrindon wird durch den Überschuß des Aluminiumchlorids bewirkt. Wendet man statt 2 nur 1,1 Molg. Chlorid an, so erhält man schmierige Produkte, die wahrscheinlich Gemische der drei in obigem Reaktionsschema vorkommenden Substanzen sind.

Der *mit Wasserdämpfen flüchtige Teil* der Reaktionsprodukte siedete innerhalb eines weiten Intervalls. Die höchste, zwischen 150° und 160° übergegangene Fraktion erstarrte z. T. zu Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 48° schmolzen und sich als ein *2-Isobutyro-5-methyl-phenol* erwiesen, in dem das α-Wasserstoffatom der Seitenkette teils durch *Chlor*, teils durch *Brom* ersetzt war. Es hatte also eine unvollständige Verdrängung des Broms durch Chlor stattgefunden, wie sie auch in anderen Fällen beobachtet worden ist.

Die Hauptmenge der flüchtigen Produkte war ein gelbes Öl, das sich nur z. T. in Alkali löste; es mußte also bicyclische Substanzen enthalten, da unvollkommene Verseifung des Methyläthers bei der reichlichen Menge des angewandten Aluminiumchlorids nicht anzunehmen war. Das Auftreten eines schwer löslichen Natriumsalzes machte ferner die Anwesenheit eines *Oxyhydrindons* wahrscheinlich.

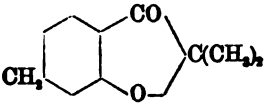
Um weiteren Umsetzungen vorzubeugen, die bei direkter Behandlung des halogenhaltigen Gemisches mit Alkali eintreten konnten, entfernte man zunächst alles Halogen durch *Reduktion* mit Zinkstaub und Eisessig und zerlegte darauf das Gemisch in petrolätherischer Lösung mit Claisenscher Kalilauge in einen alkalilöslichen und einen alkaliunlöslichen Teil.

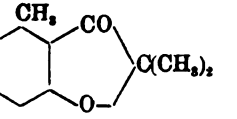
Das *alkaliunlösliche* Produkt siedete unter 11 mm Druck bei 113—117° und erstarrte in einer Kältemischung zu einer weißen Masse, die sich aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisieren ließ und schließlich bei 54—55° schmolz. Da

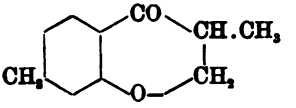
[1]) Auwers, B. 44, 3692 (1911); Auwers und Hilliger, B. 49, 2410 (1916).

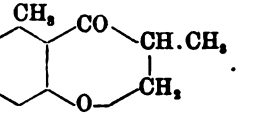
Digitized by Google

auch diese Substanz die Summenformel $C_{11}H_{12}O_2$ besaß, konnte in ihr eine der folgenden 4 Verbindungen vorliegen:

II 

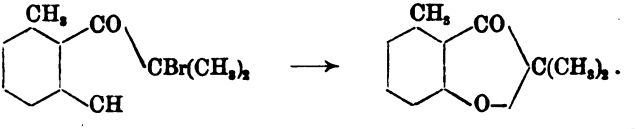
III 

IV 

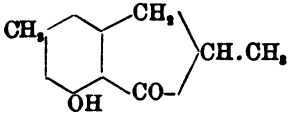
V 

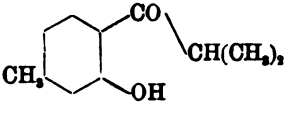
Die Verbindung reagierte nicht mit Semicarbazid und p-Nitrophenylhydrazin und nahm in eisessigsaurer Lösung Brom erst bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad auf, und zwar im Benzolkern. Daraus folgte, daß sie keines der beiden *Chromanone* IV und V, sondern eines der beiden *Cumaranone* war. Die Indifferenz gegen Ketonreagenzien sprach für Formel III. Verschiedene Versuchsreihen, ein Vergleichspräparat dieses Körpers synthetisch zu gewinnen, führten nicht zum Ziel. Dagegen gelang es ohne Schwierigkeit, das Cumaranon II darzustellen (vgl. unten). Da dieses nicht identisch mit der fraglichen Substanz war, blieb für diese nur Formel III des 2,2,4-*Trimethylcumaranons* übrig, mit der ihre Eigenschaften in bestem Einklang stehen, im besonderen auch ihr niedriger Siedepunkt.

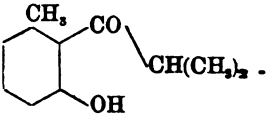
Dasjenige Reaktionsprodukt, in dem der gebromte Isobuttersäurerest zwischen die Hydroxyl- und die Methyl-Gruppe getreten war, hatte also, ganz wie das entsprechende Derivat des *sym.* m-Xylenols, *sofort Bromwasserstoff abgespaltet* und sich in das zugehörige *Cumaranon* verwandelt:



In dem *alkalilöslichen* Teil war, wie bereits bemerkt, ein *Oxyhydrindon* zu vermuten, für das nur Formel VI in Frage kam. Außerdem konnte noch das *monocyclische Keton* VII vorhanden sein.

VI 

VII 

VIII 

Digitized by Google

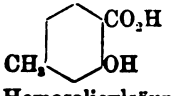
Da beide Verbindungen noch nicht bekannt waren, stellte man zunächst Vergleichspräparate dar, um ihre Eigenschaften und die beste Art ihrer Trennung zu studieren.

Das *2,5-Dimethyl-7-oxy-hydrindon* (VI) gewann man leicht neben dem oben erwähnten isomeren *para*-Derivat durch Erhitzen des *α*-Bromisobuttersäureesters vom m-Kresol mit Aluminiumchlorid. Die mit Wasserdämpfen flüchtige *ortho*-Verbindung entstand in einer Ausbeute von etwa 20 Proc. d. Th. Sie stellte ein schwach gelbliches Öl dar, das unter 11 mm Druck bei 130—132° siedete. Außer anderen Derivaten wurde sie durch ihr bei 232—233° schmelzendes *Semicarbazon* charakterisiert, das sich innerhalb weniger Stunden bildete.

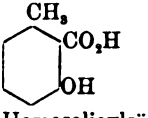
Um das *2-Isobutyro-5-methyl-phenol* (VII) zu erhalten, unterwarf man den Isobuttersäureester des m-Kresols der Friesschen Umlagerung. Hierbei entstanden nicht weniger als 90 Proc. *ortho*-Derivat, eine Wirkung des *meta*-ständigen Methyls. Auf die Isolierung der mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen *para*-Verbindung wurde verzichtet.

Das *ortho*-Derivat siedete unter 10 mm Druck konstant bei 120—121° und gab mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Wenn es auch sehr wahrscheinlich war, daß in ihm die gewünschte Verbindung VII, und nicht der Körper VIII vorlag, so mußte dies doch besonders bewiesen werden, zumal das Keton mit Semicarbazid gar nicht und mit p-Nitrophenylhydrazin nur mangelhaft reagierte; Eigenschaften, die zu Gunsten der Formel VIII gedeutet werden könnten. Auch konnte das Produkt trotz seines scharfen Siedepunktes ein Gemisch der beiden Isomeren sein.

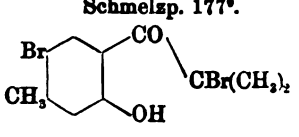
Man versuchte daher das Keton zu einer *Phenol-monocarbonsäure* zu oxydieren, wobei eine der beiden bekannten Säuren IX und X oder ein Gemisch von beiden entstehen konnte.

IX 

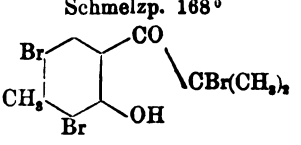
m-Homosalicylsäure
Schmelzp. 177°.

X 

β-m-Homosalicylsäure
Schmelzp. 168°

XI 

Schmelzp. 98—99°

XII 

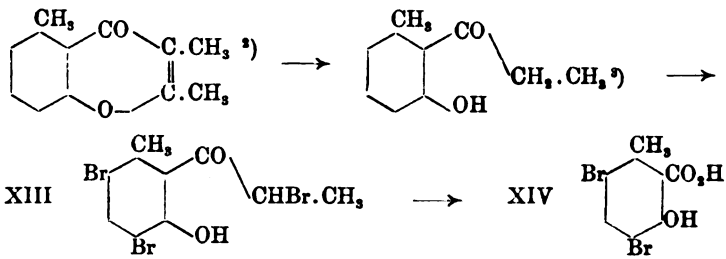
Schmelzp. 90—92°

Digitized by Google

Mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd gelang die Oxydation nicht; dagegen lieferte alkalische Permanganatlösung die *m-Kresotinsäure* IX, jedoch auch nur in sehr geringer Ausbeute.

Da dieses Ergebnis nicht befriedigte, *bromierte* man das Keton zunächst, in der Erwartung, daß sich die gebromte Verbindung besser oxydieren lassen würde. Bei vorsichtiger Bromierung erhielt man ein *Dibrom-*, bei stärkerer ein *Tribromderivat.* Da jede dieser Substanzen ein bewegliches Bromatom besaß, waren ihnen die Formeln XI und XII zu erteilen, unter der Voraussetzung, daß die Stammsubstanz der Formel VII entsprach. Durch alkalisches Wasserstoffsuperoxyd wurde das dreifach gebromte Keton glatt zu einer Säure vom Schmelzpunkt 233—234° oxydiert. Dies ist der Schmelzpunkt der bereits bekannten *Dibrom-m-kresotinsäure.* Ein Vergleichspräparat aus unzweifelhafter m-Kresotinsäure schmolz bei derselben Temperatur, und ebenso ein Gemisch der beiden Präparate.

Gegen diesen Identitätsbeweis konnte noch eingewendet werden, daß die Bromderivate isomerer Phenole nicht selten gleiche oder sehr ähnliche Schmelzpunkte besitzen und auch die Mischprobe bei solchen Isomeren versagen kann.[1]) Es schien daher nicht überflüssig, der Sicherheit halber auch das noch nicht bekannte *Dibromderivat* der *β-m-Homo-salicylsäure* darzustellen. Der Weg, der zu dieser Verbindung führte, ist durch die folgenden Formeln gekennzeichnet:



Das Endprodukt schmolz bei 204—205°; der Schmelzpunkt eines Gemisches mit der isomeren zweifach gebromten Säure lag bei 175—180°.

Diese Versuche beweisen somit, daß bei der Umlagerung des Isobuttersäureesters vom m-Kresol nachweislich nur das Keton von der Formel VII entsteht. Die geringe Reaktionsfähigkeit

[1]) Vgl. z. B. R. Meyer und W. Meyer, B. **52**, 1249 (1917).
[2]) Simonis, B. **47**, 692 (1914); **50**, 782 (1917).
[3]) Simonis, B. **46**, 2014 (1913).

Digitized by Google

mit Ketonreagenzien teilt es mit ähnlich gebauten Verbindungen, wenn sie auch bei ihm stärker ausgeprägt erscheint.

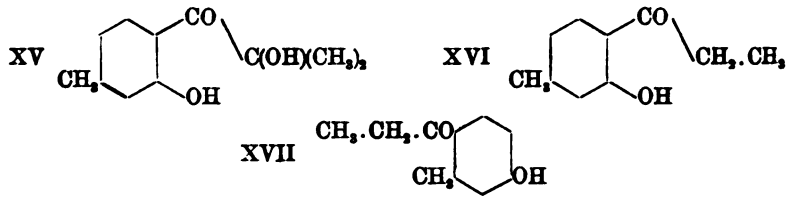
Nach diesen Vorversuchen bot die Aufklärung des *alkalilöslichen* Teils des oben besprochenen Reaktionsgemisches keine Schwierigkeiten mehr. Man setzte das Öl in der üblichen Weise mit Semicarbazid an, trennte das rasch ausfallende Semicarbazon ab und isolierte aus dem Filtrat den ölig gebliebenen Anteil, der sich nicht mit Semicarbazid umgesetzt hatte. Das *Semicarbazon* erwies sich als das oben erwähnte Derivat des *2,5-Dimethyl-7-oxy-hydrindons*; das Öl, das unter 12 mm Druck bei 122—124° siedete, wurde durch Überführung in das Tribrom-derivat vom Schmelzp. 90—92° als *2-Isobutyro-5-methylphenol* identifiziert.

Bei der Kondensation von m-Kresol-methyläther mit α-Bromisobuttersäure-bromid bilden sich also nebeneinander das *para-* und die beiden *ortho-Brom-isobutyro-derivate.* Von ihnen geht die *vic. ortho*-Verbindung sofort in das entsprechende *Cumaranon* über; die beiden anderen gebromten Ketone bleiben, wie besondere Versuche lehrten, wenn man keinen Überschuß von Aluminiumchlorid verwendet, unverändert, andernfalls werden sie durch das Chlorid in *ungesättigte Ketone* und weiter in *Oxyhydrindone* verwandelt. Ein Cumaranon entsteht aus dem *as.* o-Oxyketon nicht.

2-[α-Chlor-isobutyro]-5-methyl-phenol und Alkali.

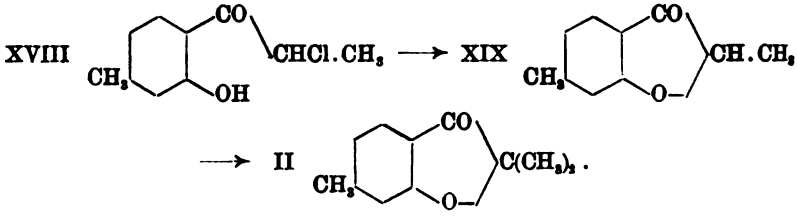
Die nächste Aufgabe war, zu prüfen, ob sich die Umwandlung des oben genannten halogenierten Ketons in ein Cumaranon durch *Alkali* bewirken lasse. Zu diesem Zweck kondensierte man von neuem den Kresoläther mit Brom-isobuttersäure-bromid, und zwar einmal mit 2, das andere Mal mit 1,1 g Molg. Aluminiumchlorid, trieb die mit Wasserdampf flüchtigen Produkte über und schüttelte das Gemisch mehrere Stunden mit 2n-Natronlauge oder kochte es einige Zeit mit dieser Lauge. Bei der Aufarbeitung (s. exper. Teil) wurden je nach den Versuchsbedingungen wiederum die oben beschriebenen Körper gefunden; daneben trat als neu eine alkalilösliche Verbindung von der Formel $C_{11}H_{14}O_3$ auf, die, wie das 2,2,4-Trimethyl-cumaranon, bei 54—55° schmolz. Nach ihrer Zusammensetzung konnte sie nur das *2-[α-Oxy-isobutyro]-5-methyl-phenol* (XV)

Digitized by Google



sein, was durch die weitere Untersuchung des Körpers bestätigt wurde. Sein *Semicarbazon* enthält ein Molekül Wasser und schmilzt bei 154—156°.

Anzeichen für die gleichzeitige Bildung des *2,2,6-Trimethyl-cumaranons* (II) wurden nicht beobachtet, jedoch konnten kleine Menge dieser noch unbekannten Substanz übersehen worden sein. Man stellte sie daher auf folgendem Wege her:



Der erste Körper dieser Reihe, das *2-[α-Chlorpropio]-5-methyl-phenol*, entstand in einer Ausbeute von 40 Proc. d. Th., als man den Kresol-methyläther mit α-Brom-isobutyrylbromid in Anwesenheit von 2 Molg. Aluminiumchlorid kondensierte. Um seine Konstitution zu bestimmen, *oxydierte* und *reduzierte* man ihn. Alkalisches Permanganat lieferte in guter Ausbeute die bei 177° schmelzende m-*Kresotinsäure*. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entstand ausschließlich das *2-Propio-5-methyl-phenol* (XVI), das in seinem Schmelzpunkt (41,5—42,5°) und sonstigen Eigenschaften übereinstimmte mit einem Vergleichspräparat, das durch Umlagerung des m-Kresol-propionsäureesters gewonnen worden war. Auch die *Semicarbazone* beider Präparate (Schmelzp. 205—206°) waren identisch. Das von Simonis (a. a. O.) beschriebene *6-Propio-5-methyl-* oder *2-Propio-3-methyl-phenol* war weder in den Reduktions- noch in dem Umlagerungsprodukt nachweisbar.

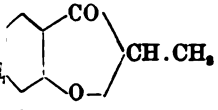
Bei der besprochenen Friedel-Craftsschen Synthese bildet sich also von den beiden möglichen *ortho*-Derivaten anscheinend nur das *asymmetrische*.

Digitized by Google

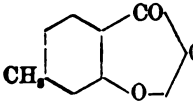
Erwähnt sei dabei, daß die entsprechende *para*-Verbindung durch den bei der Kondensation frei werdenden Bromwasserstoff glatt zum *4-Propio-5-methyl-kresol* (XVII) reduziert wird. Auch das *as. ortho*-Derivat unterliegt z. T. der gleichen Reduktion. Ähnliche Beobachtungen sind schon früher gemacht worden[1]); auch sei daran erinnert, daß in der Seitenkette halogenierte aliphatisch-aromatische Ketone durch Basen wie Dimethyl- und Diäthyl-anilin zu den Stammsubstanzen reduziert werden.[1])

Durch Kochen mit Natriumacetat in alkoholisch-wäßriger Lösung ließ sich das Chlorpropio-kresol leicht in das *2,6-Dimethyl-cumaranon* (XIX) überführen, das bei 60—61° schmilzt. Der Körper besitzt die charakteristischen Eigenschaften der 1-Alkyl-cumaranone, denn sein Furanring wird durch längere Einwirkung von überschüssigem Semicarbazid, leichter noch durch p-Nitrophenylhydrazin aufgesprengt[2]), und durch Autoxydation verwandelt sich die Substanz beim Aufbewahren in m-Kresotinsäure.[3])

Methylierung mit Natriumamid und Jodmethyl lieferte das *2,2,6-Trimethyl-cumaranon* (II), das gleichfalls ein fester Körper ist und bei 52° schmilzt. Die folgende Zusammenstellung:

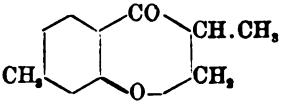


Siedep.$_{15}$: 120°



Siedep.$_{15}$: 112°

XX



Siedep.$_{15}$: 140°

bestätigt die früher aufgestellten Regeln[4]), daß der Zutritt eines zweiten Substituenten in 2-Stellung den Siedepunkt der 2-Alkyl-cumaranone erniedrigt, und daß Chromanone wesentlich höher sieden als isomere Cumaranone.

Das Trimethyl-cumaranon bildet in verhältnismäßig kurzer Zeit ein normales *Monosemicarbazon* vom Schmelzp. 250°; eine Aufspaltung seines Furanringes durch Ketonreagenzien ist bei ihm ebensowenig möglich wie bei anderen 2,2-Dialkyl-cumaranonen; auch bleibt es, wie diese, beim Aufbewahren unverändert.

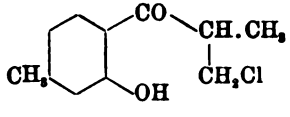
[1]) Auwers und Lämmerhirt, B. 53, 428, 431 (1920).
[2]) Vgl. Auwers und Auffenberg, B. 52, 92 (1919).
[3]) Vgl. Auwers, B. 49, 820 (1916).
[4]) Auwers und Lämmerhirt, A. 421, 20 (1920).

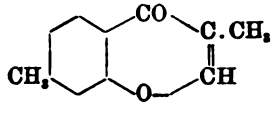
Digitized by Google

Auf Grund der nunmehr bekannten Eigenschaften der Verbindung konnte festgestellt werden, daß sie in geringer Menge entsteht, wenn man das 2-Chlorisobutyro-kresol in alkoholischer Lösung mit Natriumacetat kocht. Dagegen konnte ihre Bildung bei der Behandlung des gechlorten Ketons mit Natronlauge auch jetzt nicht nachgewiesen werden. Auch als man das isolierte, nicht ganz reine Chlorisobutyro-kresol vom Schmelzpunkt 48° (s. oben) mit Natronlauge behandelte, erhielt man ausschließlich das monocyclische Dioxyketon.

2-[α-Chlor-isobutyro]-5-methyl-phenol und Diäthylanilin.

Als man das gechlorte Keton einige Stunden mit Diäthylanilin kochte, wurde es ebenso glatt wie ähnliche Verbindungen in ein *Chromanon* verwandelt. Um die Konstitution des erhaltenen *3,7-Dimethyl-chromanons* (XX), das bei 55—56° schmolz und leicht ein Semicarbazon vom Schmelzp. 221° bildete, zu beweisen, kondensierte man erstens β-Chlor-isobuttersäure-chlorid mit m-Kresol-methyläther, entzog dem neben anderen Produkten entstandenen *2-[β-Chlor-isobutyro]-5-methyl-phenol* (XXI) durch Soda 1 Molekül Chlorwasserstoff und identifizierte das Reaktionsprodukt durch das oben erwähnte Semicarbazon.

XXI 

XXII 

Zweitens verwandelte man das Chromanon über sein 3-Bromderivat in das *3,7-Dimethyl-chromon* (XXII), das sich durch Kochen mit Natriumäthylat zu *2-Propio-5-methyl-phenol* und *Ameisensäure* aufspalten ließ.

Neben dem Chromanon entstand beim Erhitzen des gechlorten Ketons mit Diäthylanilin durch die reduzierende Wirkung der Base in geringer Menge das oben beschriebene *o-Isobutyro-m-kresol.*

Schließlich wurde noch der

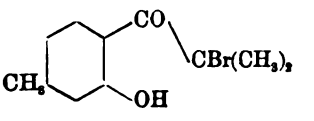
m-Kresol-α-brom-isobuttersäureester mit Aluminiumchlorid

erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch konnten nur das *2,5-Dimethyl-7-oxy-* und das *2,7-Dimethyl-5-oxy-hydrindon* (VI und I) isoliert werden; Chromanone oder Cumaranone waren nicht

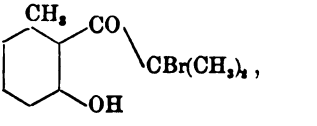
Digitized by Google

entstanden. Die gleichen Oxyhydrindone bilden sich, wie oben gezeigt, auch bei der Friedel-Craftsschen Synthese zwischen m-Kresoläther und Brom-isobuttersäure-bromid, während bei derselben Reaktion unter Anwendung von α-Brom-propionylchlorid keine Oxyhydrindone auftreten. Der Unterschied ist ohne weiteres verständlich, da der Weg zu den Hydrindonen über die isomeren monocyclischen ungesättigten Ketone führt, diese aber aus Verbindungen mit tertiär gebundenen Halogen besonders leicht entstehen.

Aus den im Vorstehenden skizzierten Versuchen läßt sich entnehmen, daß von den isomeren Substanzen



und



die erste in ihrem gesamten Verhalten mehr dem entsprechenden *p-Kresol*-derivat, die zweite mehr dem Abkömmling des *sym. m-Xylenols* ähnelt. Die zur carbonylhaltigen Seitenkette *orthoständige* Methylgruppe ist es demnach, die in erster Linie den leichten Ringschluß bewirkt. Ganz ohne Einfluß ist jedoch auch das in *para-Stellung* befindliche, zum Hydroxyl *meta*-ständige Methyl nicht, denn während, wie mehrfach hervorgehoben, das Brom-isobutyro-derivat des p-Kresols mit seinem zur Seitenkette *meta*-ständigen Methyl sich auf keine Weise in ein Cumaranon verwandeln läßt, verhält sich das isomere m-Kresol-derivat nicht ganz so ablehnend gegen diesen Ringschluß.

Zur völligen Klärung der Verhältnisse müssen die besprochenen Reaktionen noch auf einige weitere Phenole übertragen werden; die Untersuchungen sind z. T. schon begonnen, werden sich aber voraussichtlich noch längere Zeit hinziehen.

Experimenteller Teil.

Kondensation von m-Kresol-methyläther und α-Brom-isobutyrylbromid in Gegenwart von 2 Mol.-Gew. Aluminiumchlorid.

Zu einer Lösung von 53 g Kresoläther und 100 g Bromid in 500 ccm Schwefelkohlenstoff gab man im Laufe von $^1/_2$ Stunde 58,1 Aluminiumchlorid, erwärmte 7 Stunden zum gelinden Sieden,

Digitized by Google

fügte darauf nochmals die gleiche Menge Chlorid hinzu und erwärmte weitere 7 Stunden. Man trieb darauf den Schwefelkohlenstoff ab, versetzte den dunklen, zähen Rückstand mit Eis und 60—80 ccm konz. Salzsäure und leitete überhitzten Wasserdampf durch die Masse. Im Verlauf von $1^1/_2$ Tagen ging ein gelbes Öl über, das in Äther getrocknet und schließlich im Vakuum rektifiziert wurde. Beispielsweise destillierten bei einem dieser Versuche unter 13 mm Druck bei 110° 3 g über, bei 115—150° 20 g, von 150—160° 10 g.

Die höchste Fraktion lieferte, wie im allgemeinen Teil besprochen wurde, ein gemischtes *α-Chlor(brom)isobutyro-kresol* vom Schmelzp. 48°. Die spektrochemische Untersuchung zeigte, daß das Produkt ganz überwiegend aus dem *Chlor*derivat bestand.

17 g der niedrigeren Fraktionen löste man in wenig heißem Alkohol, gab abwechselnd kleine Mengen von Zinkstaub (im ganzen 5,5 g) und Eisessig (15 ccm) hinzu, hielt darauf das Gemisch 2 Stunden in gelindem Sieden und leitete dann Wasserdampf hindurch. Das übergegangene Öl trocknete man in Äther, dunstete ein und rektifizierte den Rückstand im Vakuum, jedoch konnte auf diesem Wege eine Trennung der einzelnen Bestandteile nicht erzielt werden.

Die Aufarbeitung dieses Gemisches ist in ihren Grundzügen bereits im allgemeinen Teil besprochen worden; Einzelheiten finden sich in der Dissertation des einen von uns.[1]) Wir beschränken uns daher darauf, die Darstellung der verschiedenen Vergleichspräparate und die Eigenschaften der Verbindungen kurz zu beschreiben.

2,5-Dimethyl-7-oxy-hydrindon (VI) und *2,7-Dimethyl-5-oxy-hydrindon* (I).

Um das Ausgangsmaterial für diese beiden Substanzen, den *α-Brom-isobuttersäureester* des *m-Kresols*, zu gewinnen, erhitzte man ein Gemisch von 53 g m-Kresol und 100 g α-Brom-isobutyryl-bromid 6 Stunden auf 130°. Bei der Rektifikation ging unter 11 mm Druck ein Vorlauf (15 g) bei 128—132° über, die Hauptmenge (85 g) bei 132—135°. Im Destillierkolben blieb nur eine geringe Menge eines dunklen Harzes zurück.

Der *Ester* ist ein farbloses, leicht bewegliches Öl.

[1]) Marburg 1923.

Digitized by Google

0,2090 g Subst.: 7,8 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{11}H_{13}O_2Br$ Ber. Br 31,1 Gef. Br 29,8.

Die Bestimmung zeigt, daß die Substanz bei der Destillation etwas Bromwasserstoff abgespaltet hat.

20 g Ester und 25 g Aluminiumchlorid erhitzte man 4 Stunden auf 130—140°, zersetzte die dunkelrote, feste Masse durch gelindes Erwärmen mit Wasser und konz. Salzsäure und trennte dann die *ortho*- von der *para*-Verbindung durch Destillation mit Wasserdampf. An *ortho*-Derivat wurden 3 g gewonnen.

Das *2,5-Dimethyl-7-oxy-hydrindon* ist ein schwach gelb gefärbtes Öl, das unter 11 mm bei 138—139° siedet und, wie alle o-Oxyhydrindone, durch Eisenchlorid rein blau gefärbt wird. Mit 2 n-Natronlauge verrieben erstarrt es zu einem Brei des in Lauge schwer löslichen Natriumsalzes.

0,2668 g Subst.: 0,7311 g CO_2, 0,1697 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_2$ Ber. C 75,0 H 6,9

Gef. „ 74,8 „ 7,1.

I. $d_4^{13,6} = 1{,}1293$. — $d_4^{20} = 1{,}123$. — $n_\alpha = 1{,}56811$, $n_{He} = 1{,}56966$, $n_\beta = 1{,}58663$, $n_\gamma = 1{,}60329$ bei 13,6°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5668$.

II. $d_4^{13,9} = 1{,}1251$. — $d_4^{20} = 1{,}119$. — $n_\alpha = 1{,}56075$, $n_{He} = 1{,}56723$, $n_\beta = 1{,}58427$, $n_\gamma = 1{,}60021$ bei 13,9°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5645$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O'O''\Gamma_3$ (176,10)		48,42	48,74	1,02	1,66
Gef.	I	50,65	51,14	1,73	2,93
	II	50,67	51,15	1,73	2,89
EM (Mittel)		+2,24	+2,41	+0,71	+1,25
$E\Sigma$	„	+1,27	+1,37	+70%	+75%

Das *Semicarbazon* krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in feinen, weißen Nädelchen vom Schmelzp. 232—233°.

0,0607 g Subst.: 9,5 ccm N (15°, 745 mm).

$C_{12}H_{15}O_2N_3$ Ber. N 18,0 Gef. N 17,9.

Zur Darstellung des *Phenylhydrazons* gab man zu einer konz. Lösung von 6,8 g Oxyhydrindon in heißem Alkohol 0,5 g Phenylhydrazin in einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Eisessig, ließ 3 Stunden bei 50° stehen, kühlte dann stark ab und krystallisierte den Niederschlag aus verdünntem Methylalkohol um.

Kleine, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 122—123°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1048 g Subst.: 9,6 ccm N (13°, 746 mm).

$C_{17}H_{18}ON_2$ Ber. N 10,5 Gef. N 10,6.

Digitized by Google

Das bei der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückgebliebene *2,7-Dimethyl-5-oxy-hydrindon* ging unter 10 mm Druck bei 220° über und wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

Derbe, glänzende, flache Prismen vom Schmelzp. 190—191°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, schwer in Petroläther. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0,1905 g Subst.: 0,5225 g CO_2, 0,1182 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_2$	Ber. C 75,0	H 6,9
	Gef. „ 74,8	„ 6,9.

Die Bildung des *Semicarbazons* war bei 40—50° nach 4 Tagen vollendet. Feine Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp. 228—229°. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, leicht in Eisessig, unlöslich in Benzol.

0,1388 g Subst.: 22,3 ccm N (19°, 741 mm).

$C_{12}H_{15}O_2N_3$	Ber. N 18,0	Gef. N 17,9.

Die *Acetyl-verbindung* des Oxyhydrindons entstand, als man 2 g des Körpers mit 3 g Essigsäureanhydrid und 0,5 g Natriumacetat 5 Minuten kochte. Man goß in Wasser, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat, verjagte den Äther, verrieb die hinterbliebene farblose Krystallmasse mit Petroläther und krystallisierte aus dem gleichen Mittel um.

Feine, glänzende Schüppchen vom Schmelzp. 70—71°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1454 g Subst.: 0,3814 g CO_2, 0,0830 g H_2O.

$C_{13}H_{14}O_3$	Ber. C 71,5	H 6,5
	Gef. „ 71,5	„ 6,4.

Die Lösung des Acetats in Schwefelkohlenstoff entfärbte Brom nicht sofort. Daran erkannte man, daß die Stammsubstanz kein ungesättigtes Keton war.

Fügte man zu einer Lösung des p-Oxyhydrindons in Eisessig Brom, so wurde die zweifach molekulare Menge bereits in der Kälte rasch verbraucht, ein drittes Molekül jedoch erst beim Erwärmen auf dem Wasserbad aufgenommen. Man fällte mit Wasser aus und krystallisierte aus Eisessig um.

Das *2,4,6-Tribrom-2,7-dimethyl-5-oxy-hydrindon* bildet schwach bräunlich gefärbte Nadeln und schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 169—170°. Leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, mäßig in Alkohol, schwer in Benzin.

0,1364 g Subst.: 10,0 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{11}H_9O_2Br_3$	Ber. Br 58,1	Gef. Br 58,6.

2,2,4-Trimethyl-cumaranon (III).

Über die Entstehung vgl. allg. Teil. Eine durch Umkrystallisieren gereinigtes Präparat, das den richtigen Schmelz-

Digitized by Google

punkt 54—55° hatte, siedete unter 10 mm Druck konstant bei 108°. Feine, perlmutterglänzende Schüppchen. Leicht löslich.

0,1351 g Subst.: 0,3707 g CO_2, 0,0798 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_2$	Ber. C 75,0	H 6,9
	Gef. „ 74,9	„ 6,6.

5,7-Dibromderivat. In eisessigsaurer Lösung nimmt das Cumaranon in der Kälte kein Brom auf. Auch bei Wasserbadtemperatur erfolgt die Bromierung schwierig, denn nach 4 Stunden war erst ein geringer Teil in das Dibromderivat verwandelt. Rasch erhält man dagegen diese Substanz, wenn man das Keton in die 6-fache Menge Brom, das mit 2 Proc. Aluminium versetzt ist, einträgt und das überschüssige Brom alsdann auf dem Wasserbad vertreibt. Man verreibt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure und krystallisiert aus Methylalkohol um.

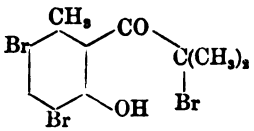
Feine, farblose Nädelchen vom Schmelzp. 114°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1120 g Subst.: 6,75 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

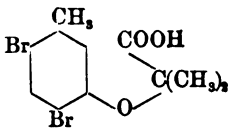
$C_{11}H_{10}O_2Br_2$	Ber. Br 47,9	Gef. Br 48,2.

Versuche, die eben beschriebene Substanz synthetisch aus den Verbindungen A oder B:

A.



B.



zu gewinnen, scheiterten daran, daß es weder gelang, den entsprechenden Dibrom-m-kresol-methyläther nach der Friedel-Crafts schen Methode mit α-Brom-isobutyrylbromid zu kondensieren, noch das Natriumsalz des Dibrom-m-kresols mit α-Brom-isobuttersäureester in gewünschter Weise zur Umsetzung zu bringen.

Von den bei dieser Gelegenheit gemachten Beobachtungen sei mitgeteilt, daß sich das *4,6-Dibrom-m-kresol* bequemer und vorteilhafter als nach der umständlichen Methode von Gibbs und Robertson[1]) unmittelbar aus m-Kresol gewinnen läßt. Als man zu einer auf −5° abgekühlten Lösung von 25 g Kresol in 125 ccm Tetrachlorkohlenstoff 74 g Brom in 200 ccm desselben Mittels tropfen ließ, wurde 1 Mol.-Gew. Brom rasch aufgenommen, das zweite langsamer, weshalb man zum Schluß noch einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen ließ. Nach dem Verdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs hinterblieb eine Krystallmasse, die man aus Petroläther umkrystallisierte. So erhielt man das *Dibrom-kresol* in langen, weißen

[1]) Soc. **105**, 1888 (1914).

Digitized by Google

Nadeln, die bei 63—64° schmolzen. Dagegen zeigte die Substanz, nachdem sie aus Natronlauge durch Salzsäure wieder ausgefällt worden war, den in der Literatur angegebenen Schmelzp. 55°. Um eine Aufklärung dieses Unterschiedes haben wir uns nicht bemüht, sondern nur die Reinheit des Präparats durch eine Analyse kontrolliert.

0,1676 g Subst.: 12,55 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_7H_6OBr_2$	Ber. Br 60,1	Gef. Br 59,8.

Ein auf ähnliche Weise dargestelltes *4-Brom-m-kresol* vom Schmelzpunkt 62° haben v. Walther und Zipper[1]) beschrieben.

Der *Methyläther* des Dibrom-kresols läßt sich leicht in alkoholischer Lösung mit Dimethylsulfat darstellen. Er krystallisiert aus Methylalkohol in perlmutterglänzenden, farblosen Blättchen, schmilzt bei 73—74° und ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,1394 g Subst.: 9,9 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_8H_8OBr_2$	Ber. Br 57,1	Gef. Br 56,8.

2-Isobutyro-5-methyl-phenol (VII).

Zunächst stellte man den *Isobuttersäureester* des *m-Kresols* dar, indem man in ein Gemisch von 29,5 g Isobuttersäure und 36,1 g Kresol bei mäßiger Temperatur unter Umschütteln allmählich 17,1 g Phosphoroxychlorid eintrug und das Ganze darauf 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmte. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der Ester im Vakuum rektifiziert. Ausbeute: 50 g = 91 Proc. d. Th.

Farbloses Öl, das unter 11 mm Druck bei 104—106° siedet.

0,3532 g Subst.: 0,9584 g CO_2, 0,2492 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$	Ber. C 74,1	H 7,9
	Gef. „ 74,0	„ 7,9.

Zur *Umlagerung* erhitzte man 35 g Ester mit 40 g ($1^1/_2$ Mol.-Gew.) Aluminiumchlorid 3 Stunden im Ölbad auf 100°, arbeitete in bekannter Weise auf, trieb das ortho-Derivat mit Wasserdampf über und rektifizierte zum Schluß im Vakuum. Bei der ersten Destillation ging unter 18 mm Druck ein kleiner Vorlauf (8 g) bei 135—140°, die Hauptmenge (23 g) bei 140—142° über; bei der zweiten lag der Siedepunkt der Hauptfraktion unter 11 mm Druck bei 120—121°.

Das *o-Isobutyro-m-kresol* ist ein leicht bewegliches, farbloses Öl, das durch Eisenchlorid violett gefärbt wird.

---

[1]) J. pr. [2] 91, 376 (1915).

Digitized by Google

0,1610 g Subst.: 0,4364 g CO_2, 0,1178 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$ Ber. C 74,1 H 7,9
Gef. „ 74,0 „ 8,2.

$d_4^{13,3} = 1,0485$. — $d_4^{20} = 1,042$. — $n_\alpha = 1,53656$, $n_{He} = 1,54308$
$n_\beta = 1,56091$, $n_\gamma = 1,57931$ bei 13,3°. — $n_{He}^{20} = 1,5401$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{14}O'O''\|^{=}_{2}$ (178,11)	50,60	50,93	1,07	1,72
Gef.	53,01	53,55	1,99	3,47
EM	+2,41	+2,62	+0,92	+1,75
$E\Sigma$	+1,35	+1,47	+86 %	+102 %

2-[α-Brom-isobutyro]-4-brom-5-methyl-phenol (XI).

Wird durch vorsichtigen Zusatz der 2 fach molekularen Menge Brom zu einer eisessigsauren Lösung der Stammsubstanz gewonnen.

Farblose, glasglänzende Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp. 98—99°. In organischen Mitteln, außer Petroläther, leicht löslich.

0,1352 g Subst.: 8,1 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{11}H_{13}O_2Br_2$ Ber. Br 47,6 Gef. Br 47,9.

2-[α-Brom-isobutyro]-4,6-dibrom-5-methyl-phenol. Entsteht in gleicher Weise bei Anwendung von 3 Mol.-Gew. Brom; zum Schluß erwärmt man gelinde.

Lebhaft glänzende, dünne Blättchen aus Petroläther. Schmelzp. 90° bis 92°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, mäßig in Alkohol und Eisessig.

0,1386 g Subst.: 10,05 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{11}H_{12}O_2Br_3$ Ber. Br 57,8 Gef. Br 58,0.

Als man zu der gelben alkalischen Lösung des Körpers in der Wärme Wasserstoffsuperoxyd gab, entfärbte sie sich rasch und beim Ansäuern schied sich eine Säure aus, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 233° schmolz und mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung gab. Daß die *4,6-Dibrom-m-kresotinsäure*[1]) vorlag, ergaben eine Brombestimmung (gef. Br 51,7 Proc., statt ber. Br 51,6 Proc.) und der Vergleich mit einem Präparat, das durch Bromierung von m-Kresotinsäure gewonnen worden war.

Zur Darstellung der *4,6-Dibrom-β-m-kresotinsäure* (XIV) ging man vom *2,3,5-Trimethyl-chromon* aus, das nach Simonis (a. a. O.) Angaben bereitet und in das vom gleichen Forscher beschriebene *2-Propio-3-methyl-phenol* verwandelt wurde. Zur näheren Charakterisierung stellte man aus diesem Keton in der gebräuchlichen Weise sein *p-Nitrophenylhydrazon* dar, das aus verdünntem Alkohol in winzigen gelbroten Nädelchen krystallisiert und bei 154—156° schmilzt. Leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Aceton und Chloroform, mäßig in Eisessig und Benzol.

[1]) Einhorn u. Ehret, A. 297, 180 (1897).

Digitized by Google

0,1543 g Subst.: 19,0 ccm N (11°, 741,5 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N_3$ Ber. N 14,0 Gef. N 14,2.

Man verwandelte das Keton durch Bromierung in Eisessig in sein *Tribromderivat*, das in rohem Zustand bei ungefähr 120° schmolz, und oxydierte es mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd gleich weiter zur *Säure*. Wegen der geringen Substanzmenge konnte das Präparat nur einmal — aus Benzol — umkrystallisiert werden; es ist daher fraglich, ob der gefundene Schmelzp. 204—205° ganz genau ist. Die starke Depression, die bei der Mischprobe eintrat, bewies, daß diese Säure verschieden von der bekannten Dibrom-m-kresotinsäure ist. Durch Eisenchlorid wird sie in alkoholischer Lösung violett gefärbt.

0,0419 g Subst.: 2,72 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_8H_6O_3Br_2$ Ber. Br 51,6 Gef. Br 51,9.

Läßt man zu einer essigsauren Lösung der Säure bei Wasserbadtemperatur Brom tropfen, bis dessen Farbe bestehen bleibt, so erhält man *Tribrom-m-kresol*, ähnlich wie nach Errera[1]) der gleiche Körper aus Methyloxytrimesinsäure und Brom entsteht.

2,6-Dimethyl-cumaranon (XIX).

Äquimolekulare Mengen von m-Kresol-methyläther und *α*-Brompropionylbromid ließ man unter Zusatz der 2-fach molekularen Menge Aluminiumchlorid in der oben angegebenen Weise aufeinander einwirken. Zur völligen Umsetzung waren 12 bis 14 Stunden erforderlich. Die Ausbeute an *ortho*-Derivat, das mit Wasserdampf übergetrieben wurde, betrug gut ein Drittel vom Gewicht des angewandten Säurebromids. Die Hauptmenge davon ging unter 13 mm Druck bei 145—147° über. Der Analyse zufolge bestand dieses Produkt zum größten Teil aus *2-[α-Chlorpropio]-5-methyl-phenol*, enthielt daneben aber auch etwas von der entsprechenden *Bromverbindung*.

Bei der Oxydation mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd entstand glatt *m-Kresotinsäure* vom Schmelzp. 177°.

Zur Überführung in das Cumaranon kochte man 30 g des gechlorten Ketons und 60 g krystallisiertes Natriumacetat in 150 ccm Alkohol $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß und arbeitete in bekannter Weise auf. Ausbeute: 18 g = 90 Proc. d. Th.

Das *2,6-Dimethyl-cumaranon* krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in langen, farblosen Nadeln, schmilzt bei 60—61° und siedet unter 13 mm Druck bei 118—120°. Es ist im allgemeinen leicht löslich.

[1]) B. 32, 2791 (1899).

Digitized by Google

0,1677 g Subst.: 0,4563 g CO_2, 0,0952 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_2$	Ber. C 74,0	H 6,2
	Gef. „ 74,2	„ 6,4.

Eine Probe, die in ätherischer Lösung $^1/_2$ Jahr in einer Flasche mit eingeschlossenem Stopfen gestanden hatte, war vollständig in *m-Kresotinsäure* übergegangen.

Das normale *Semicarbazon* entstand in guter Ausbeute, als man das übliche Gemisch von Keton, Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen ließ. Beim Verreiben mit Alkohol und Natronlauge ging fast nichts in Lösung; es war also fast gar kein Aufspaltungsprodukt entstanden.

Farblose Nadeln aus Alkohol oder Eisessig. Im allgemeinen schwer löslich. Der Körper schmilzt, langsam erhitzt, bei 204—205°.

0,11035 g Subst.: 18,0 ccm N (12°, 757 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_2$	Ber. N 19,2	Gef. N 19,2.

Ließ man die gleiche Mischung 3 Tage bei 40—50° stehen, so war das Reaktionsprodukt bis auf Spuren löslich in Laugen; unter Sprengung des Ringes war also das *Disemicarbazon* des *2-[m-Kresyl]-methyl-diketons*, $(^5CH_3)(^1OH)C_6H_3.{}^2C(:N.NH.CO.NH_2).C(:N.NH.CO.NH_2).CH_3$, entstanden.

Winzige, weiße Kryställchen aus Eisessig. Nur in Alkohol und Eisessig mäßig löslich. Der Körper enthält 1 Mol. Wasser, das auch bei 150° nicht entweicht, eine Erscheinung, die man auch bei ähnlichen Disemicarbazonen beobachtet hat.[1]) Schmelzp.: 245°. Schwer löslich.

0,1049 g Subst.: 24,5 ccm N (14°, 752 mm).

$C_{12}H_{16}O_2N_6$	Ber. N 28,8	
$C_{12}H_{18}O_4N_6$ (Monohydrat)	Ber. N 27,1	Gef. N 27,1.

Als das Cumaranon in konz. wäßrig-alkoholischer Lösung mit überschüssigem salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin gekocht wurde, schied sich bald ein roter Niederschlag ab, dessen Menge nach etwa 1 Stunde nicht mehr zunahm. Das ziegelrote Krystallpulver wurde mit heißem Alkohol gewaschen und für die Analyse bei 100—105° getrocknet.

0,1357 g Subst.: 20,3 ccm N (10°, 755 mm).

$C_{22}H_{22}O_6N_6$ (Monohydrat)	Ber. N 18,0	Gef. N 17,7.

Die Substanz, das *pp'-Dinitro-osazon* des oben genannten Diketons, enthält also in diesem Zustand gleichfalls 1 Mol. Wasser. Schmelzp.: 261°.

Erwärmt man den Körper längere Zeit mit Eisessig auf dem Wasserbad, so geht er in das scharlachrote *wasserfreie Dinitro-osazon* über, das bei 275° schmilzt. Auch hierfür liegen Analogien bei entsprechenden Verbindungen vor.[2])

0,1086 g Subst.: 17,0 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{22}H_{20}O_5N_6$	Ber. N 18,8	Gef. 18,7.

---

[1]) Auwers, B. 50, 1595ff. (1917).

[2]) Vgl. z. B. Auwers, B. 50, 1585 (1917).

Digitized by Google

2,2,6-Trimethyl-cumaranon (II).

Zu einer Aufschlämmung von 1,6 g fein gepulvertem Natriumamid in 50 ccm absolutem Äther ließ man eine Lösung von 5,7 g Dimethyl-cumaranon in dem gleichen Volumen Äther tropfen. Nach Beendigung der Umsetzung, bei der sich ein gelbbrauner Niederschlag abschied, gab man allmählich 11,4 g (2 Molg.) Jodmethyl zu, wobei man anfangs gelinde erwärmte. Zum Schluß erwärmte man wieder, bis eine mit Wasser verdünnte Probe des Reaktionsgemisches nicht mehr alkalisch reagierte. Man fügte darauf Wasser hinzu, wusch die ätherische Lösung mit Thiosulfat, trocknete über Natriumsulfat, verdampfte den Äther und destillierte den Rückstand im Vakuum. Ausbeute: 4,5 g.

Kleine, weiße Nädelchen aus Petroläther. Schmelzp.: 52°. Siedep.$_{12}$: 108°. In den üblichen organischen Mitteln leicht löslich.

0,2555 g Subst.: 0,7003 g CO_2, 0,1613 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_2$	Ber. C 75,0	H 6,9
	Gef. „ 74,8	„ 7,1.

Die Abscheidung des *Semicarbazons* begann bald und war bei 40° bis 50° nach 2 Tagen beendet. Zur Reinigung kochte man den Niederschlag mit Wasser und Alkohol aus und trocknete ihn dann 2 Stunden bei 140° bis 150°.

0,0824 g Subst.: 13,1 ccm N (14°, 735 mm).

$C_{12}H_{15}O_2N_3$ Ber. N 18,0 Gef. N 18,0.

Löslich in heißem Eisessig und Alkohol, im übrigen kaum löslich. Schmelzp.: 250°.

Das *p-Nitrophenylhydrazon* bildete sich bei der Temperatur des siedenden Alkohols rasch und wurde aus Benzol umkrystallisiert.

Rötlich-gelbe Schüppchen vom Schmelzp. 196°. Im allgemeinen ziemlich leicht löslich.

0,0707 g Subst.: 8,5 ccm N (16°, 741,5 mm).

$C_{17}H_{17}O_3N_3$ Ber. N 13,5 Gef. N 13,6.

2-[α-Chlor-isobutyro]-5-methyl-phenol und Ätzkali.

23 g des aus m-Kresol-methyläther und α-Brom-isobutyrylbromid nach Friedel-Crafts erhaltenen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Kondensationsproduktes schüttelte man mit 300 ccm 2n-Natronlauge 4 Stunden auf der Maschine, wobei sich bald ein fester Körper abschied, der sich als das *Natriumsalz* des *2,5-Dimethyl-7-oxy-hydrindons* erwies. Das Filtrat zog man nach

Digitized by Google

dem Ansäuern mit Äther aus, nahm den nach dem Verjagen des Äthers hinterbliebenen Rückstand in Petroläther auf und schüttelte die Lösung so oft mit kleinen Mengen Claisenscher Lauge durch, bis beim Ansäuern einer Probe keine nennenswerte Ölabscheidung mehr erfolgte.

Beim Verdunsten des Petroläthers blieb ein Öl zurück, das unter 14 mm Druck bei 125° siedete und ***2,2,4-Trimethyl-cumaranon*** war. Seine Menge betrug 1,5 g.

Aus den Auszügen mit Claisenscher Lauge dampfte man zunächst den Methylalkohol ab, säuerte an, nahm das ölige Produkt in Äther auf, trocknete, verdampfte und rektifizierte unter vermindertem Druck. Ein kleiner Vorlauf bestand aus *2-Isobutyro-m-kresol*, das durch Überführung in das beschriebene *Tribromderivat* identifiziert wurde.

Die Hauptmenge ging unter 12 mm Druck bei 152—156° über. Das ölige Destillat erstarrte in einer Kältemischung zu einer weißen Masse, die man auf Ton abpreßte und aus Petroläther umkrystallisierte.

Das so erhältliche *2-[α-Oxy-isobutyro]-5-methyl-phenol* (XV) bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 54—55°. Leicht löslich in organischen Mitteln. Wird durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung violett gefärbt.

0,2050 g Subst.: 0,5096 g CO_2, 0,1342 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_3$	Ber. C 68,0	H 7,3
	Gef. „ 67,8	„ 7,3.

Als man das übliche Gemisch zur Herstellung des *Semicarbazons* bei 40—50° stehen ließ, war nach 3 Tagen nur eine ganz geringe Ausscheidung erfolgt; auf Zusatz von Wasser fiel jedoch das vermutlich bereits weit früher entstandene Semicarbazon aus. Es ist in den meisten organischen Mitteln, sowie in heißem Wasser leicht löslich. Zum Umkrystallisieren eignet sich neben Wasser am besten Xylol. Der Körper enthält 1 Mol. Wasser und schmilzt — nicht ganz scharf — bei 154—156°.

0,1143 g Subst.: 0,2242 g CO_2, 0,0730 g H_2O. — 0,1267 g Subst.: 17,1 ccm N (13°, 756,5 mm).

$C_{12}H_{19}O_4N_3$ (Monohydrat)	Ber. C 53,5	H 7,1	N 15,6
	Gef. „ 53,5	„ 7,1	„ 15,8.

Zur *Acetylierung* des Dioxyketons kochte man es ½ Stunde mit dem 3-fachen Gewicht Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat, goß das Gemisch in Wasser, nahm in Äther auf und rektifizierte schließlich im Vakuum. Unter 13 mm Druck ging bei 183—185° ein farbloses Öl über,

Digitized by Google

das in einer Kältemischung erstarrte. Derbe, glasglänzende Prismen aus Methylalkohol, Schmelzp.: 56—57°.

0,1529 g Subst.: 0,3701 g CO_2, 0,0920 g H_2O. — 0,1016 g Subst.: 0,2455 g CO_2, 0,0612 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O_4$	Ber. C 66,1	H 6,8
	Gef. „ 66,0, 65,9	„ 6,7, 6,7.

Die Analysen stimmen auf ein *Monoacetat*; da der Körper mit Eisenchlorid keine Färbung gibt und in Alkali unlöslich ist, ist das *phenolische* Hydroxyl acetyliert.

2-[α-Chlor-isobutyro]-5-methyl-phenol und Diäthylanilin.

20 g des aus m-Kresol-methyläther und α-Brom-isobutyrylbromid erhaltenen Kondensationsproduktes kochte man 5 Stunden mit 100 g Diäthylanilin und arbeitete dann in bekannter Weise auf. (Vgl. die voranstehende Arbeit.) Bei der Rektifikation fing man unter 12 mm Druck 3 Fraktionen auf: I: 113—125°, II: 126—140°, III: 140—145°. In einer Kältemischung blieb die erste Fraktion flüssig, die zweite wurde fest, zerfloß aber bei Zimmertemperatur, die dritte konnte auf Ton abgepreßt werden.

Aus Petroläther erhielt man die feste Substanz in feinen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 55—56°. Die Verbindung, das *3,7-Dimethyl-chromanon* (XX), ist in allen organischen Mitteln leicht löslich und wird von konz. Schwefelsäure mit grünstichiggelber Farbe aufgenommen.

0,1562 g Subst.: 0,4283 g CO_2, 0,0966 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_2$	Ber. C 75,0	H 6,9
	Gef. „ 74,8	„ 6,9.

Von den niedrigeren Fraktionen lieferte beim Stehen mit Semicarbazid die erste innerhalb 8 Tagen eine geringe, die zweite im Laufe von 2 Tagen eine reichliche Menge eines *Semicarbazons*, das man mit Wasser auskochte und dann aus Alkohol umkrystallisierte.

Glänzende, farblose Blättchen vom Schmelzp. 221°, bei langsamem Erhitzen. Leicht löslich in Eisessig, mäßig in Alkohol, schwer in Benzol.

0,1104 g Subst.: 17,3 ccm N (15°, 753 mm).

$C_{12}H_{15}O_2N_3$	Ber. N 18,0	Gef. N 18,1.

Bei der Spaltung mit Schwefelsäure lieferte dieses Semicarbazon das eben beschriebene Dimethyl-chromanon.

Der Teil der beiden Fraktionen, der nicht mit Semicarbazid reagiert hatte, erwies sich als *2,2,4-Trimethyl-cumaranon*, das bereits in dem ursprünglichen Kondensationsprodukt vorhanden gewesen war.

Digitized by Google

Zur Gewinnung eines *Vergleichspräparates* vom *Dimethyl-chromanon* gab man 10 g β-Chlor-isobuttersäure-chlorid[1]), 12 g m-Kresol-methyläther und 12 g Aluminiumchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff zusammen. Die Reaktion setzte langsam ein und war nach etwa 4-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad beendet. Man arbeitete auf, trieb das entstandene *ortho*-Derivat mit Wasserdampf über und rektifizierte es im Vakuum. Unter 11 mm Druck gingen 5 g bis 140° über, dann folgte die Hauptmenge (8 g) zwischen 140° und 145°. Ohne weitere Reinigung löste man die Hauptfraktion in Alkohol und ließ auf dem Wasserbad so lange eine wäßrige Sodalösung zufließen, bis die Flüssigkeit dauernd alkalisch reagierte. Man gab dann in Wasser, nahm in Äther auf und destillierte nach dem Trocknen das Produkt im Vakuum. Sein Siedep. 136—142° unter 12 mm entsprach ungefähr dem Siedepunkt des Dimethyl-chromanons: 129° unter 9 mm Druck, jedoch konnte das noch schwach halogenhaltige Öl nicht zum Erstarren gebracht werden. Man verwandelte es daher in sein *Semicarbazon*, das sich als identisch mit dem auf anderem Wege gewonnenen Präparat erwies.

3-Brom-3,7-dimethyl-chromanon. Das Chromanon verbrauchte in gekühltem Schwefelkohlenstoff rasch die äquimolekulare Menge Brom. Man saugte das Lösungsmittel in einem Strom trockner Luft ab und krystallisierte den Rückstand aus Benzin um.

Glänzende, flache Nadeln und Blättchen. Schmelzp. 97—98°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1033 g Subst.: 4,08 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{11}H_{11}O_2Br$ Ber. Br 31,3 Gef. Br 31,6.

3,7-Dimethyl-chromon (XXII). Man kochte 1,8 g des gebromten Ketons $^1/_2$ Stunde mit 10 g Diäthylanilin und arbeitete auf. Beim Absaugen der letzten Reste von Äther hinterblieb das Chromon als gelbliche Masse, die man mehrfach aus Petroläther umkrystallisierte.

Schwach gelbliche, feine Nadeln vom Schmelzp. 78—79°. Im allgemeinen leicht löslich. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz farblos.

Das Präparat enthielt noch eine geringe Menge Halogen; deshalb wurde der Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden.

0,0785 g Subst.: 0,2163 g CO_2, 0,0430 g H_2O.

$C_{11}H_{10}O_2$ Ber. C 75,8 H 5,8
Gef. „ 75,1 „ 6,1.

Zur *Aufspaltung des Pyronringes* erhitzte man 0,3 g des Chromons $^1/_2$ Stunde mit einer Auflösung von 0,4 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol zum Sieden, destillierte darauf den Alkohol ab, säuerte mit verdünnter Essigsäure an und

[1]) Michael, B. 34, 4054 (1901).

Digitized by Google

nahm in Äther auf. Da die Menge des nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers hinterbliebenen Öles zu einer Reinigung durch Destillation nicht ausreichte, verwandelte man es sofort in sein *Semicarbazon*, das roh bei 202—203° schmolz und mit einem reinen Vergleichspräparat von o-Propio-kresol-semicarbazon (s. unten) keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Das Öl war danach *2-Propio-5-methyl-phenol*.

Neben dem Keton war eine *Säure* entstanden, deren *Silbersalz* sich rasch dunkel färbte und zersetzte. Dies spricht für *Ameisensäure*; zu einer Bestimmung reichte die Menge nicht aus.

o- und p-Propio-m-kresol.

Das Ausgangsmaterial, der *Propionsäure-m-kresylester*, wurde wie der entsprechende Isobuttersäureester dargestellt. Farbloses Öl. Siedep.$_{10}$: 108 bis 110°.

0,1695 g Subst.: 0,4555 g CO_2, 0,1122 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$	Ber. C 73,1	H 7,4
	Gef. „ 73,3	„ 7,4.

35 g des Esters erhitzte man mit 45 g (1½ Molg.) Aluminiumchlorid 1½ Stunden auf 100°, zersetzte mit Wasser und Salzsäure und trennte das Reaktionsgemisch durch Behandlung mit Wasserdampf. Die Ausbeute an *ortho*-Derivat betrug 30 g.

Das *o-Propio-m-kresol* (XVI) erstarrte in der Vorlage zu tafelförmigen Krystallen und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 41,5—42,5°. Siedep.$_{10}$: 115—120°. Im allgemeinen leicht löslich. Gibt mit Eisenchlorid eine starke Violettfärbung.

0,1502 g Subst.: 0,4039 g CO_2, 0,0985 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$	Ber. C 73,1	H 7,4
	Gef. „ 73,3	„ 7,3.

Das *Semicarbazon* bildete sich bei 40—50° innerhalb ½ Stunde. Feine Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 206—208°. Ziemlich leicht löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol sowie Eisessig, schwerer in Aceton, unlöslich in Benzol.

0,2363 g Subst.: 39,3 ccm N (16,5°, 747 mm)

$C_{11}H_{15}O_2N_3$	Ber. N 19,0	Gef. N 18,9.

Vom *p-Propio-m-kresol* (XVII), das im Kolben zurückblieb, waren nur 4 g entstanden. Es wurde aus Benzin umkrystallisiert. Kleine Nadeln vom Schmelzp. 114—115°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, mäßig in Benzol, ziemlich schwer in Benzin. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Digitized by Google

0,0943 g Subst.: 0,2521 g CO_2, 0,0594 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$	Ber. C 73,1	H 7,4
	Gef. „ 72,9	„ 7,0.

Der gleiche Körper entstand, wie oben bemerkt, infolge eines Reduktionsprozesses bei der Kondensation von m-Kresol-methyläther mit α-Brom-propionyl-bromid.

Das *Phenylhydrazon* des *para*-Derivats wurde ähnlich wie die entsprechende Verbindung aus dem 2,5-Dimethyl-7-oxy-hydrindon dargestellt. Kleine Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmilzt bei 152,5—153,5° unter vorhergehendem Erweichen. Im allgemeinen leicht löslich, jedoch schwer in Petroläther.

0,1090 g Subst.: 10,8 ccm N (18°, 742,5 mm).

$C_{16}H_{18}ON_2$	Ber. N 11,0	Gef. N 11,1.

[Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Institut d. Techn. Hochschule München.]

Synthesen der Phyllo-pyrrol-carbonsäure;

von *Hans Fischer* und *Costin Nenitzescu.*

(2. Mitteilung[1]) über Aufbau der sauren Spaltprodukte des Blutfarbstoffs.)

(Eingelaufen am 5. Juli 1924.)

Die Phyllo-pyrrol-carbonsäure (I) wurde von H. Fischer und Bartholomäus[2]) aus durch Abbau des Blutfarbstoffs gewonnener Hämo-pyrrol-carbonsäure durch Erhitzen mit Natriummethylat dargestellt und damit ihre Konstitution im Sinne von I festgestellt. Diese Synthese bedeutete jedoch nur eine Partialsynthese, weil die Hämo-pyrrol-carbonsäure selbst noch nicht synthetisch zugänglich ist.

Von Piloty und Dormann[3]) wurde die Phyllo-pyrrol-carbonsäure kurz danach durch Jodwasserstoff-Reduktion des

---

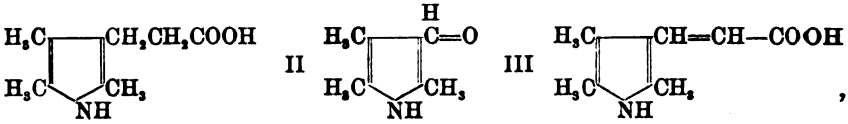
[1]) 1. Mitteilg. B. 57, 602 (1924).

[2]) H. 83, 67 (1913). [3]) B. 46, 1007 (1913).

Digitized by Google

Blutfarbstoffs isoliert und somit nachgewiesen, daß sie ein Spaltprodukt des Blutfarbstoffs ist. Von H. Fischer und Röse wurde sie dann weiter aus Bilirubin und aus Hämin durch Erhitzen mit Kaliummethylat erhalten.[1]) Nach vielen vergeblichen Versuchen ist uns die Totalsynthese dieses wichtigen Spaltproduktes von Blut-, Gallen-farbstoff und der natürlichen Porphyrine gelungen.

Als bestes Ausgangsmaterial kam naturgemäß der Trimethylpyrrolaldehyd (II) in Betracht



der zu diesem Zweck von Fischer und Zerweck[2]) synthetisiert worden war. Einige Versuche, aus ihm die Trimethylpyrrolpropionsäure zu gewinnen, haben die genannten Autoren schon gemacht, es gelang die Kondensation mit Hippursäure und Rhodanin, aber die Reduktion der durch Aufspaltung erhaltenen ungesättigten Säuren führte nicht zum Ziel.

Mit Weiß[1]) wurde die alkalische Kondensation des Trimethylpyrrolaldehyds mit Cyanessigester zum 2,4,5-Trimethyl-3-[ω-cyan-ω-carbäthoxy-vinyl]-pyrrol durchgeführt, eine Reaktion, die bei vielen Pyrrolaldehyden gelang, aber auch nicht zum gewünschten Ziel führte wegen der Schwierigkeit der Reduktion der ungesättigten Seitenkette, wobei die Schwerlöslichkeit der entstandenen Produkte wohl mit die Hauptursache des Mißerfolges war. Deshalb verließen wir diesen Weg und wandten die Cyanessigsäure an, deren Kondensationsprodukte infolge Alkalilöslichkeit bessere Resultate erwarten ließen. In der Tat gelang dann mit Weiß[3]) die Synthese der Kryptopyrrolcarbonsäure über 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3[ω-cyan-ω-carboxyl-vinyl]-pyrrol, das in die gesättigte Säure übergeführt wurde, die dann durch weitere Behandlung mit Jodwasserstoff direkt in die Kryptopyrrolcarbonsäure überging.

Die Hauptschwierigkeit bei diesen Synthesen bestand in der Reduktion der durch zwei bzw. drei negative Reste substituierten Vinylgruppe (CN, COOH und der Pyrolkern). Dies

[1]) B. 46, 442 (1913); 47, 797 (1914). [2]) B. 56, 522 (1923).
[3]) B. 57, 607 (1924).

Digitized by Google

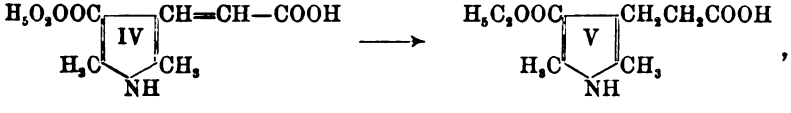
stituierten Vinylgruppe (CNCOOH und der Pyrolkern). Dies trat wieder deutlich in Erscheinung bei der Untersuchung des Kondensationsproduktes des Trimethylpyrrolaldehyds mit Malodinitril. Die Kondensation ging ausgezeichnet, aber die Reduktion des ungesättigten Dinitrils gelang nicht. Es war zu erwarten, daß, wenn es gelingen würde, die Pyrrolacrylsäuren zu erhalten, dann die Reduktion viel glatter verlaufen würde.

Knoevenagel[1]) hat nun gefunden, daß Aldehyde mit Malonsäure unter Zusatz von 2 Mol Piperidin glatt unter Kohlensäureabspaltung die entsprechenden ungesättigten Acrylsäuren geben. Diese Reaktion wandten wir auch auf die Pyrrolaldehyde mit durchschlagendem Erfolg an. Der Trimethylpyrrolaldehyd kondensiert sich unter diesen Bedingungen ausgezeichnet mit freier Malonsäure, und zwar unter Abspaltung von 1 Mol Kohlendioxyd, so daß in direkter Reaktion die Trimethylpyrrolacrylsäure erhalten wurde.

Wie zu erwarten war, ist nun diese ungesättigte Säure leicht mit Natriumamalgam oder katalytisch zur Propionsäure reduzierbar; es wurde so nach Überwindung einiger Schwierigkeiten die Trimethylpyrrolpropionsäure prachtvoll krystallisiert erhalten. Die Analyse bewies, daß Phyllopyrrolcarbonsäure vorlag und dementsprechend gab auch der Mischschmelzp. mit der von Fischer und Röse[2]) aus Blutfarbstoff erhaltenen Säure keine Depression. Auch das Pikrat stimmte mit dem analytischen überein.

Eine zweite Synthese führten wir ausgehend vom Trimethyl-3(cyancarbonsäure-vinyl)-pyrrol aus; durch schnelles Erhitzen auf hohe Temperatur erhielten wir durch Kohlendioxydabspaltung das ungesättigte Nitril, dessen Reduktion mit Natriumamalgam nun glatt gelang. Durch Verseifung mit Alkali gelangten wir dann wieder zur Phyllopyrrolcarbonsäure.

Eine dritte Synthese der Phyllopyrrolcarbonsäure ging aus vom 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-formylpyrrol. Der Weg führt wieder über die Acrylsäure (IV) zur Propionsäure folgender Konstitution (V)



[1]) B. **31**, 2596 (1898).

[2]) B. **46**, 442 (1913); **47**, 797 (1914).

Digitized by Google

und nun muß noch an die Stelle des Carbäthoxyrestes eine Methylgruppe eingeführt werden. Dies gelang nach der Methode von Fischer und Bartholomäus[1]) durch Erhitzen mit Kaliummethylat ohne weiteren Schwierigkeiten.

Gelegentlich der Kondensationsversuche nach Knoevenagel isolierten wir ein prachtvoll krystallisierendes Additionsprodukt aus einem Molekül Trimethylpyrrolaldehyd und einem Molekül Piperidin. Von Knoevenagel wird angenommen, daß solche Additionsprodukte bei seiner Synthese eine wichtige Rolle spielen, wir haben den Körper auf diese Eigenschaft hin noch nicht näher untersucht.

Nach der gleichen Methode[2]) wurde mit Herrn Klarer über die 2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol-3-acrylsäure vom Schmelzp. 240° die schön krystallisierende „Propionsäure" vom Schmelzp. 168° erhalten. Zur Synthese der Xanthopyrrolcarbonsäure muß nur noch der Carbäthoxyrest in α-Stellung abgesprengt werden, eine Reaktion, die wohl ohne Schwierigkeiten gelingen wird. Auch die Synthese der Kryptopyrrolcarbonsäure haben wir beträchtlich vereinfacht (mit Herrn Mengele). Wir kondensieren den 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-pyrrolaldehyd mit Malonsäure, erhalten sofort die Acrylsäure, die sich außerordentlich leicht zur Propionsäure reduzieren läßt, die sich als identisch erwies mit der von Küster[3]) auf anderem Wege dargestellten 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3-propionsäure. Nähere Mitteilung über diese Synthesen erfolgt bald.

Eine vierte Synthese der Phyllopyrrolcarbonsäure auf ringsynthetischem Wege hat ebenfalls zum Ziel geführt. Mit Herrn Ernst wurde der 1,2-Diacetyladipinsäureester durch Erhitzen mit Ammoniumacetat unter Ringschluß in die 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol-4-propionsäure (V) übergeführt. Die Säure erwies sich als identisch mit der oben beschriebenen und die weitere Synthese verläuft ebenso wie die bereits beschriebene.

Von der Phyllopyrrolcarbonsäure aus hoffen wir auf dem Umweg über das Phthalid[4]) Krypto- und Hämopyrrolcarbonsäure zu erhalten, deren direkte Synthese auf dem Wege über die entsprechenden Aldehyde nach Knoevenagels Methode im Gange ist.

---

[1]) B. 45, 466 (1912). [2]) vgl. Rosenmund, A. 437, 125 (1924).
[3]) B. 56, S. 2478. [4]) H. 82, 267 (1912); 84, 254 (1913).

Digitized by Google

Versuche.

2,4,5-Trimethylpyrrol-acrylsäure-3 (III).

3 g Trimethylpyrrol-aldehyd wurden mit 2,4 g Malonsäure und 4,5 ccm (2 Mol) Piperidin in 15 ccm Alkohol gelöst und auf dem Wasserbad eingedampft. Es beginnt alsbald beim Umrühren die Kohlensäureentwicklung, welche nach etwa 30 Minuten nachläßt. Die Reaktionsmasse färbt sich dabei braun. Es ist wesentlich die Reaktionsdauer einzuhalten, da sonst die Umsetzung unvollkommen ist oder es entstehen harzige Nebenprodukte. Als Beginn der Reaktion wurde der Augenblick betrachtet, wo die ersten Blasen auftraten, und die Zeit von 30 Minuten für einen Ansatz von 3 g Aldehyd am besten gefunden. Bei größeren Ansätzen wurde länger erhitzt. Auch ist nur reines Ausgangsmaterial anzuwenden, da sonst die entstehenden Schmieren viel Endprodukt mitreißen. Man behandelt dann die Reaktionsmasse mit 1-proc. Natronlauge, bis alles gelöst ist, filtriert heiß und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Die gelb ausfallende, scharf abgesaugte Acrylsäure zeigt eine eigentümliche violette Aldehydreaktion, welche beim Verdünnen in ein reines Blau übergeht.

Die Reinigung dieser Säure bot insofern Schwierigkeiten, als sie sich beim Kochen mit den meisten üblichen Lösungsmitteln dunkel färbte und infolgedessen unreine Produkte lieferte. Es gelang schließlich, durch Lösen in mehr als der notwendigen Menge Aceton und Fällen mit viel Wasser ein grünes, in kleinen Prismen schön krystallisierendes Produkt zu erhalten, welches bei 203° schmolz und rein war.

0,1242 g Subst.: 0,3056 g CO_2, 0,0836 g H_2O. — 5,766 mg Subst.: 0,412 ccm N (19°, 717 mm). — 6,994 mg Subst.: 0,505 ccm N (18°, 721 mm).

$C_{10}H_{15}O_2N$	Ber. C 67,01	H 7,31	N 7,88		
	Gef. „ 67,11	„ 7,53	„ 8,04	7,82	

Titration. 0,0377 g Subst.: 2,14 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

Äquivalent Ber. 179 Gef. 176.

Die Substanz ist in Alkohol und Aceton leicht löslich, schwerer in Äther, unlöslich in Chloroform und Petroläther.

2,4,5-Trimethylpyrrol-propionsäure-3 (I).

Die scharf abgesaugte Acrylsäure wird, ohne vorher getrocknet zu sein, in der nötigen Menge Natronlauge gelöst und

Digitized by Google

die Flüssigkeit auf etwa 40 ccm verdünnt. Nach Zugabe von 50 g 5-proc. Natriumamalgam wurde $1^1/_2$ bis 2 Stunden gelinde auf dem Wasserbad erwärmt. Man gießt dann durch ein Faltenfilter vom Quecksilber ab, säuert nach dem Erkalten mit Schwefelsäure bis zur schwach kongosauren Reaktion an und äthert aus. Der über Natriumsulfat getrocknete ätherische Auszug wurde im Vakuum eingedampft, das hinterbleibende Öl kurze Zeit mit dem Glasstab gerieben, worauf es zu farblosen Krystallen erstarrte. Ausbeute 1,2 g, auf 3 g Trimethylpyrrolaldehyd bezogen. Die Reinigung wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser vorgenommen, wobei vielseitige Prismen auftreten, durchaus ähnlich mit denen der Phyllopyrrolcarbonsäure. Da die Säure auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich ist, wurden die Mutterlaugen ausgeäthert und ein ziemlich reines Produkt zurückgewonnen. Nach dreimaligem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 88°.

0,1347 g Subst.: 0,3268 g CO_2, 0,1010 g H_2O. — 7,103 mg Subst.: 0,510 ccm N (18°, 719 ccm).

$C_{10}H_{15}O_2N$	Ber. C 66,25	H 8,35	N 7,73
	Gef. „ 66,17	„ 8,39	„ 7,95.

Mischschmelzpunkt mit der aus Hämin gewonnenen Phyllo-pyrrolcarbonsäure ohne Depression.

Endlich führten wir eine kleine Menge der Phyllopyrrolcarbonsäure mit der äquimolekularen Menge Pikrinsäure in das Pikrat über. Es ist bemerkenswert, daß das Pikrat trotz vieler Bemühungen nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Der analoge Versuch mit Phyllopyrrolcarbonsäure aus Hämin (Präparat von H. Fischer und Röse) mißlang ebenfalls. Als wir jedoch diesen zweiten Versuch mit einem einzigen Impfkrystall des von früher her aufbewahrten Phyllopyrrolcarbonsäure-pikrats impften, erstarrte alles krystallinisch und ebenso krystallisierte dann mit Hilfe eines Krystalles dieser Krystallisation das Pikrat der synthetischen Säure. Die Analyse beweist gleichfalls, daß das Pikrat der Trimethylpyrrolpropionsäure vorliegt.

6,569 mg Subst.: 0,799 ccm N (18°, 721 mm).

$C_{16}H_{18}O_9N_4$ Ber. N 13,66 Gef. N 13,45

Der Schmelzpunkt lag bei 124°, Mischschmelzpunkt mit analysiertem Pikrat keine Depression, mit Pikrinsäure eine beträchtliche.

2,4,5-Trimethyl-pyrrol-3-(vinyl-ω,ω-dinitril).

1,5 g 2,4,5-Trimethyl-pyrrolaldehyd werden mit 1,2 g Malonitril (2 Mol) und 4 ccm Essigsäureanhydrid kurze Zeit auf

Digitized by Google

dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem dicken Krystallbrei, welcher abgesaugt und aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert wird. Gelbgrüne Nadeln vom Schmelzp. 185°. Ausbeute so gut wie quantitativ.

0,1415 g Subst.: 28,8 ccm N (12,5°, 714 mm).

$C_{11}H_{11}N_3$ Ber. N 22,70 Gef. N 22,82.

Die Substanz ist in Alkohol, Aceton leicht löslich, schwer in Äther und Chloroform.

Verseifungsversuch: 0,2 g Dinitril in 2 ccm Alkohol gelöst, mit 2 ccm 22-proc. NaOH versetzt, werden 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Es scheiden sich Krystalle vom Schmelzp. 140° ab, welche als identisch mit Trimethylpyrrolaldehyd erkannt wurden.

Methylalkoholisches Kali wirkt in der Kälte nicht ein, während konz. Säuren tiefgreifende Zersetzung hervorrufen.

2,4,5-Trimethyl-pyrrol-3-(vinyl-ω-carboxyl-ω-nitril).

5 g Trimethylpyrrolaldehyd werden mit 5 g Cyanessigsäure und 50 ccm 20-proc. Kalilauge versetzt, dann unter Schütteln so lange Alkohol zugegeben, bis der Aldehyd in Lösung gegangen ist. Nach 2tägigem Stehen wird die entstandene Nitrilcarbonsäure mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und aus Aceton-Wasser umkrystallisiert. Ausbeute: 5,6 g an reinem Produkt = 75 Proc. d. Th. Die grünlich gefärbten Krystalle schmelzen bei 214° unter Aufschäumen.

0,2142 g Subst.: 0,5084 g CO_2, 0,1168 g H_2O. — 0,1259 g Subst.: 16,0 ccm N (16°, 714 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_2$	Ber.	C 64,71	H 5,88	N 13,73
	Gef.	„ 64,73	„ 5,97	„ 14,10.

Rascher, wenn auch mit etwas geringerer Ausbeute, kann dieses Produkt durch kurzes Erhitzen der Komponenten in absolut alkoholischer Lösung mit Natriumamid auf dem Wasserbad, erhalten werden. Den Schluß der Reaktion erkennt man am Auftreten der intensiven Gelbgrünfärbung.

Ist in Alkohol, Aceton und Äther leicht löslich, zeigt dasselbe Verhalten wie das Dinitril gegen konz. Alkalien und Säuren. Bei der Reduktion mit 5-proc. Natriumamalgam konnten wir trotz aller Bemühungen keine krystallisierten Produkte fassen, wie sie H. Fischer und B. Weiß beim 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3-(vinylcarboxylnitril) in guter Ausbeute isolieren konnten. Dies hängt offenbar mit der Empfindlichkeit der tetraalkylierten gegenüber den am Kern carboxylierten Pyrrolen zusammen. Die Reaktion verläuft teilweise unter Abspaltung der Seitenketten und Bildung von Trimethylpyrrol. Bei der Reduktion mit Zink und Natronlauge

Digitized by Google

in der Siedehitze verläuft die Reaktion so ausgesprochen in diesem Sinne, daß das Trimethylpyrrol schon am Geruch erkennbar war und als Azofarbstoff identifiziert werden konnte.

2,4,5-Trimethyl-3-(vinyl-nitril-)pyrrol.

2 g Trimethylpyrrol-3-(vinyl-carboxyl-nitril) wurden in Portionen von etwa 15 mg über freier Flamme in Reagenzgläsern kurz geschmolzen. Die Schmelze erstarrte alsbald krystallinisch. Sie wird in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Nitril der Trimethylpyrrolpropionsäure in olivgrünen Nadeln vom Schmelzp. 154°. Ausbeute 76 Proc.

6,534 mg Subst.: 1,020 ccm N (19°, 720 mm).

$C_{10}H_{12}N_2$ Ber. N 17,49 Gef. N 17,30.

2,4,5-Trimethylpyrrol-3-propionsäure.

1,2 g des eben beschriebenen Nitrils wurden in 200 ccm 80-proc. Alkohol gelöst und mit 20 g 5-proc. Natriumamalgam auf dem gelinde siedenden Wasserbad reduziert. Nach 2 Stunden wird die farblos gewordene Lösung vom Quecksilber abgegossen, mit dem gleichen Volumen 20-proc. alkoholischer Kalilauge versetzt und 6 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Es tritt intensive Ammoniakentwicklung ein. Man dampft dann den größten Teil des Alkohols in einer Schale ab, äthert aus, um etwa noch vorhandenes Ausgangsmaterial zu entfernen, säuert an bis zur schwach kongosauren Reaktion und äthert wieder aus. Nach Verjagen des Äthers hinterbleibt die Trimethylpyrrolpropionsäure als Öl, welches ins Pikrat übergeführt wurde.

5,850 mg Subst.: 0,698 ccm N (18°, 722 mm).

Ber. N 13,6 Gef. N 13,0.

2,5-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol-acrylsäure-3 (IV).

Es werden 2 g 2,5-Dimethyl-carbäthoxy-5-formylpyrrol, 1 g Malonsäure und 2 ccm Piperidin (2 Mol) in 15 ccm Alkohol gelöst, der Alkohol auf dem lebhaft siedenden Wasserbade, in einer geräumigen Schale abgedampft und dann noch etwa 30 Minuten unter starkem Umrühren erhitzt. Die Masse bläht sich auf unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung und behält ihre hellgelbe Farbe. Das Reaktionsprodukt wird mit 1-proc. Natron-

Digitized by Google

lauge aufgenommen, von geringen Verunreinigungen filtriert und durch Ansäuern mit Schwefelsäure gefällt. Ausbeute 2,3 g = 95 Proc. d. Th.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser schmelzen die gelben schönen Tafeln konstant bei 230° unter Gasentwicklung. Wie die anderen Pyrrolacrylsäuren zeigt auch dieser Aldehyd mit dem Ehrlichschen Reagens die merkwürdige violette Farbe, während α-Pyrrol-acrylsäuren indigoblaue Aldehydreaktion geben, ohne jeden Stich ins Rote.

0,1466 g Subst.: 0,3255 g CO_2, 0,0878 g H_2O. — 0,1122 g Subst.: 6,7 ccm N (18°, 723 mm).

$C_{12}H_{15}O_4N$	Ber.	C 60,76	H 6,33	N 6,83
	Gef.	„ 60,56	„ 6,72	„ 6,66.

2,5-Dimethyl-4-carboxyl-pyrrol-propionsäure-3 (V).

1,7 g der oben beschriebenen Acrylsäure wurden in wenig Wasser suspendiert und mit 40 g 5-proc. Natriumamalgam 2 Stunden auf dem gelinde siedenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Filtrieren säuert man an, worauf die Estercarbonsäure sich krystallinisch ausscheidet. Durch Ausäthern der Mutterlauge wird ein Öl gewonnen, welches sofort erstarrt und eine neue Menge eines weniger reinen Produktes liefert. Ausbeute 1,15 g = 68 Proc. d. Th.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser werden schöne Prismen erhalten, welche zu krystallinischen X-förmigen Zwillingen verwachsen sind. Schmelzp. 178°. Mischschmelzpunkt mit der im folgenden beschriebenen, ringsynthetisch erhaltenen Säure ergibt keine Depréssion.

0,1461 g Subst.: 0,3216 g CO_2, 0,0905 g H_2O. — NH_3 aus 4,551 mg Subst. (Kjeldahl) neutralisierten 1,310 ccm $^n/_{70}$-HCl.

$C_{12}H_{17}O_4N$	Ber.	C 60,22	H 7,15	N 5,86
	Gef.	„ 60,05	„ 7,26	„ 5,75.

2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-propionsäure-4
(ringsynthetisch durch Herrn Paul Ernst dargestellt).

Acetylbrombuttersäureester wurde mit der äquimolekularen Menge Natracetessigester umgesetzt. Nach beendigter Reaktion wurde durch Wasser das Bromkalium abgetrennt und der ölige Diacetyl-adipinsäureester mit überschüssigem Ammonium-

Digitized by Google

acetat im Druckrohr kurze Zeit auf 160° erhitzt. Durch Vakuumdestillation wird der Eisessig entfernt und es hinterbleibt nach dem Herauslösen des Ammonacetats mit Wasser ein zähes Öl. Durch kurzes Kochen mit konz. Alkali geht es in Lösung und beim Ansäuern fällt eine Pyrrolsäure krystallinisch aus. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser schmilzt die Säure scharf bei 178° und erwies sich als identisch mit der eben beschriebenen Säure. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwerer in Chloroform und schwer in kaltem Wasser. Farblose Blättchen, die X-förmig verwachsen sind.

0,0801 g Subst.: 0,1768 g CO_2, 0,0535 g H_2O. — 3,418 mg Subst.: 0,190 ccm N (19°, 722 mm).

$C_{12}H_{17}O_4N$	Ber.	C 60,22	H 7,15	N 5,86
	Gef.	„ 60,20	„ 7,47	„ 6,19.

Beide Estercarbonsäuren wurden in Mengen von je 0,5 g mit einer Lösung von 1 g Kalium in 8 ccm Methylalkohol 4 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, äthert alkalisch aus und extrahiert die entstandene Pyrrolsäure mit Äther nach Ansäuern bis zur kongosauren Reaktion. Nach Vertreiben des Athers hinterblieb ein Öl, das, mit reiner Phyllopyrrolpropionsäure geimpft, erstarrte. Nach Waschen mit wenig Chloroform und Petroläther Schmelzp. 87—88°. Mit ätherischer Pikrinsäure wurde das Pikrat gewonnen; Schmelzp. 124°; mit einem Kontrollpräparat war keine Schmelzpunktsdepression vorhanden. Die Versuche werden natürlich mit größeren Mengen von Material wiederholt, aber am Entstehen der Phyllopyrrolcarbonsäure auf beiden Wegen kann kein Zweifel sein.

Additionsverbindung von 2,4,5-Trimethylpyrrolaldehyd-3 mit Piperidin.

Die Verbindung wurde nach Zugabe von überschüssigem Piperidin zu einer Lösung von Trimethylpyrrolaldehyd in Malonester und 15-tägigem Stehenlassen erhalten. Die ausgefallenen prachtvollen makroskopischen gelben Nadeln werden abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 145°.

5,049 g Subst.: 0,583 ccm N (18°, 723 mm).

$C_{13}H_{22}ON_2$ Ber. N 12,62 Gef. N 12,89.

Der Körper wurde noch nicht näher untersucht.

Digitized by Google

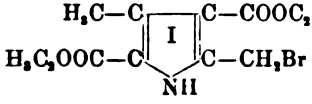
Einwirkung von Halogen auf substituierte Pyrrole; ein Dipyrryläthan und Synthese eines Farbstoffes aus vier Pyrrolkernen.

(2. Mitteilung.)[1])

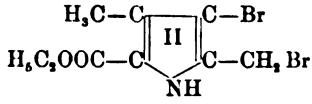
Von *Hans Fischer* und *Heinz Scheyer*.

[Eingelaufen am 16. Juli 1924.]

In der 1. Mitteilung[1]) über diesen Gegenstand wurde die Einwirkung von Brom auf substituierte Pyrrole beschrieben und u. a. Pyrrole von der folgenden Konstitution gewonnen:



,



.

Beide Pyrrole sind deshalb von besonderem Interesse, weil in ihnen das in der Seitenkette gebundene Halogen sich durch große Reaktionsfähigkeit auszeichnet und demgemäß für Synthesen in der Pyrrolreihe besonders geeignet erschien. Diese Erwartungen bestätigten sich auch durchaus. Von den zahlreichen Umsetzungsmöglichkeiten beschränkten wir uns zunächst auf die Einwirkung von Anilin, Hydrazin und Phenylhydrazin. Bei der Einwirkung von Anilin trat, wie zu erwarten war, ein Austausch des in der Seitenkette gebundenen Halogens gegen den Anilinrest ein, während das am Kern gebundene Halogen seiner Haftfestigkeit entsprechend intakt blieb. Eine Dehydrierung der entstandenen Anilide über die entsprechenden Schiffschen Basen zu den Aldehyden, die wir beabsichtigt hatten, führte bisher nicht zum Ziel, die Versuche werden jedoch fortgesetzt.

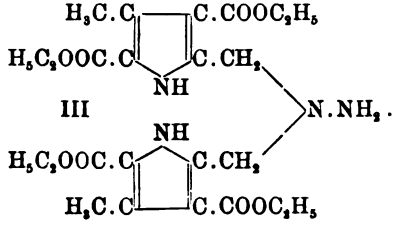
Sehr interessant verlief die Einwirkung vom Hydrazin und Phenylhydrazin. Von Busch und Weiß[2]) war festgestellt worden, daß Benzylchlorid auf Hydrazin asymmetrisch einwirkt dergestalt, daß zwei Benzylreste die eine Aminogruppe substituieren; und sie stellten fest, daß bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd unter Abspaltung von Stickstoff Dibenzyl ent-

[1]) 1. Mitteilung, A. 434, 237 (1923).
[2]) B. 33, 2701 (1900).

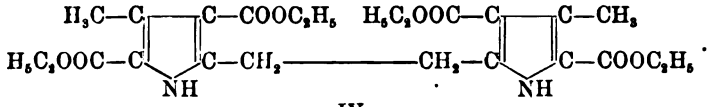
Digitized by Google

steht, wobei sie es dahingestellt lassen, ob intermediär das Tetrazen entsteht.

Bei der Einwirkung von Hydrazin erfolgte eine komplizierte Reaktion und aus dem Reaktionsgemisch konnte in relativ guter Ausbeute ein asymmetrisches Hydrazinderivat der Konstitution III isoliert werden: as-Bis-(4-methyl-3,5-dicarbäthoxy-2-methylen-pyrrol)-hydrazin.



III



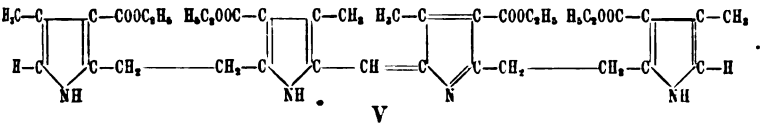
IV

Daß eine asymmetrische Einwirkung tatsächlich stattgefunden hat, und daß eine freie Aminogruppe vorhanden ist, haben wir bewiesen durch Umsetzungen mit Benzaldehyd und bis jetzt mit einem Pyrrolaldehyd, wobei die entsprechenden Hydrazone entstanden. Beim Versuch, Kupfer komplex in das Pyrrolhydrazinderivat einzuführen, bewirkte die ammoniakalische Kupferlösung eine sehr energische Reaktion, indem unter Stickstoffabspaltung fast quantitativ ein Dipyrryläthan (IV) entstand: sym-Bis-(4-methyl-3,5-dicarbäthoxy)-dipyrryläthan.

Es ist möglich, daß der Reaktionsmechanismus in der Weise erfolgt, daß zunächst das entsprechende vierfach pyrrylierte Tetrazen entsteht und dieses dann sofort unter N-Abspaltung das entsprechende Äthan liefert. Wir beabsichtigen bei Gelegenheit diese Anschauung experimentell zu prüfen. Im Äthan gelang es, die beiden α-ständigen Carbäthoxyreste zu verseifen und so die entsprechende Dicarbonsäure in Form des schön krystallisierten Natriumsalzes zu isolieren, während die β-ständigen Estergruppen unverseift blieben. Wir hatten nun schon früher beobachtet, daß die Carboxylgruppe in α-Stellung sehr locker sitzt; z. B. wird sie durch Einwirkung von Brom glatt

Digitized by Google

verdrängt und ebenso erfolgt bei Einwirkung von Ameisensäure und Salzsäure in glatter Reaktion die Bildung entsprechender Dipyrrylmethene. Auch hier verlief die Reaktion im angegebenen Sinne. Durch die Einwirkung der Ameisensäure und Salzsäure kommen beide Carboxylgruppen zur Abspaltung und es resultiert nach der Analyse ein Körper von Konstitution V.



V

Es ist dies eine intensiv gelb gefärbte Verbindung, wie das ja auch zu erwarten ist, und die Farbe erinnert außerordentlich an das Mesobilirubin. Die Farbintensität ist sehr groß. Eine charakteristische spektroskopische Absorption ist in Chloroform ebensowenig wie beim Gallenfarbstoff zu beobachten. Mit Salpetersäure entsteht keine Färbung, die an die Gmelinsche Reaktion erinnert. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 277° unter Dunkelfärbung. Die Mol-Bestimmung in Chloroform ergab Werte, die auf 4 Pyrrolkerne stimmen. Metallsalze komplex einzuführen, ist bis jetzt nicht gelungen, jedoch werden die Versuche fortgesetzt.

Zum erstenmal liegt hier ein Pyrrol*farbstoff* vor, der aus vier Pyrrolkernen besteht, und in Anbetracht der Tatsache, daß Blut- und Gallenfarbstoff aus vier Pyrrolkernen bestehen, besitzt dieser Farbstoff ein besonderes Interesse und wir behalten uns die Untersuchung dieses und ähnlicher auf analoge Weise zugänglicher Farbstoffe ausdrücklich vor. Von besonderem Interesse wird die Oxydation und Reduktion sein.

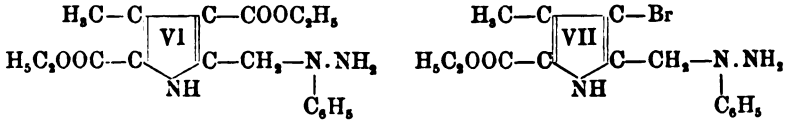
G. Minunni[1]) hat Benzylchlorid auf Phenylhydrazin einwirken lassen und festgestellt, daß die Reaktion je eines Moleküls der beiden Körper in der Weise erfolgt, daß ein asymmetrisch substituiertes Phenylhydrazinderivat entsteht; analog erfolgte die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Pyrrole I und II.

Es entstanden folgende Körper: α-(4-Methyl-3,5-dicarbäthoxy-

[1]) G. 22/II. 217 (1892)

Digitized by Google

2-methylen-pyrrol)α-phenylhydrazin (VI) und α-(4-Methyl-3-brom-5-carbäthoxy-2-methylenpyrrol)α-phenyl-hydrazin (VII):



die also noch zwei freie NH_2-Gruppen enthalten. In Übereinstimmung mit dieser Konstitutionsauffassung reagiert (VI) mit Benzaldehyd zu dem entsprechenden schön krystallisierenden Hydrazon. Über die analogen Umwandlungen von Pyrrol (VI) u. (VII) mit weiteren aromatischen Aldehyden und Pyrrolaldehyden soll später berichtet werden.

Gelegentlich der Umsetzung der bromierten Pyrrole mit Hydrazin untersuchten wir auch die Einwirkung desselben auf die in der ersten Mitteilung beschriebenen Methene. Es tritt hierbei Entfärbung der alkoholischen Lösung ein und beim Methen (IV) jener Mitteilung wurde eine schön krystallisierte farblose Additionsverbindung erhalten. Daß es sich um eine Additionsverbindung handelt, ergab sich dadurch, daß beim Umkrystallisieren oder Liegenlassen an der Luft das ursprüngliche Methen regeneriert wurde. Es liegt also eine *farblose* Molekülverbindung eines Farbstoffes vor und es scheint, daß dergleichen noch nicht beobachtet worden ist.

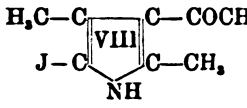
In der 1. Mitteilung über den vorliegenden Gegenstand haben wir angegeben, daß man beim Behandeln von 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxypyrrol mit 4 Mol Brom ein 2-Brommethyl-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol von der Konstitution (II) erhält. Den exakten Beweis für das Vorliegen dieser Verbindung haben wir nun erbracht durch Bromieren des 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrols. Hierbei entsteht ein mit (II) identisches Produkt und demgemäß dürfte es keinem Zweifel unterliegen, daß der Acetylrest ersetzt ist durch Brom in Analogie mit der Einwirkung von Salpetersäure auf dasselbe Pyrrol.[1])

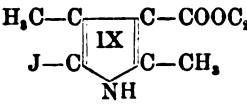
Endlich haben wir Jod auf eine Reihe der früher auf ihr Verhalten gegen Brom untersuchten Pyrrole einwirken lassen und festgestellt, daß die Jodierung glückt, wenn man in eine wäßrig alkoholische Lösung der Pyrrole Jod in Jodkalilösung einträgt. Es gelingt dann schön krystallisierte Jodverbindungen der folgenden Konstitution zu erhalten: 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-jodpyrrol (VIII), 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-jodpyrrol (IX),

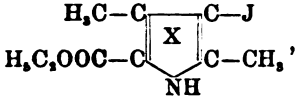
[1]) B. 55, 1949 (1922).

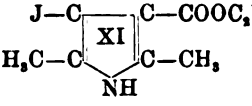
Digitized by Google

2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-jodpyrrol (X), 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-jodpyrrol (XI).









Wir hofften, daß in diesen Jodverbindungen das Halogen locker gebunden wäre, um von hier aus weitere Umsetzungen durchzuführen. Nach den bisherigen Versuchen scheint das Jod jedoch sehr fest zu sitzen. Auch wurden durch Einwirken von Chlor keine Jodidchloride erhalten. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß die Reaktion unter geeigneten Bedingungen noch gelingt, weil durch die Einwirkung des Chlors unter den von uns angewandten Bedingungen Zerstörung des Pyrrolkernes eintritt.

Sehr interessant verlief die Einwirkung von Brom auf die Jodkörper (VIII) und (IX). Bei beiden entstanden sehr schön krystallisierte Dipyrrylmethene, die sich identisch erwiesen mit den in der 1. Mitteilung beschriebenen Methenen (X) bzw. (IX). In beiden Fällen scheint also die Reaktion so stattgefunden zu haben, daß Jod primär durch Brom ersetzt wird und dann durch überschüssiges Brom die entsprechenden Methene erzeugt werden. Die Untersuchung wird weiter fortgesetzt.

Zu dieser Untersuchung standen uns Mittel von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung. Wir danken auch an dieser Stelle ehrerbietigst.

Versuche.

2-Anilino-methyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxy-pyrrol.

0,5 g 2-Brommethyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol wurden in 5 ccm Anilin eingetragen, wobei eine gelinde Erwärmung zu beobachten war. Hierauf wurde die Lösung in verdünnte überschüssige Salzsäure gegossen und die erstarrte krystallisierte Abscheidung abgesaugt. Ausbeute an Rohprodukt 0,6 g. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Wetzsteinartige Krystalle vom Schmelzp. 125—126°.

Digitized by Google

0,1111 g Subst.: 0,2649 g CO_2, 0,0684 g H_2O. — 0,1476 g Subst.: 11,3 ccm N (15°, 712 mm).

$C_{16}H_{22}O_4N_2$	Ber. C 65,41	H 6,71	N 8,49
	Gef. „ 65,03	„ 6,89	„ 8,50.

2-Anilino-methyl-4-methyl-3-brom-5-carbäthoxy-pyrrol. 0,5 g 2-Brommethyl-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxy-pyrrol wurden unter Erwärmen in 5 ccm Anilin gelöst und die Lösung in einen Überschuß verdünnter Salzsäure gegossen. Die krystallisierte Abscheidung wurde abgesaugt und wog 0,4 g. Zur Analyse wurde aus Alkohol-Wasser umgefällt. Schmelzp. 128—129°.

0,1060 g Subst.: 8,0 ccm N (16°, 716,5 mm).

$C_{15}H_{17}O_2N_2Br$	Ber. N 8,31	Gef. N 8,40.

α-(4-Methyl-3,5-dicarbäthoxy-2-methylen-pyrrol)-α-phenylhydrazin (VI).

0,5 g 2-Brommethyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxy-pyrrol wurden in 2 ccm Phenylhydrazin unter Erwärmen gelöst und abgekühlt. Der hierbei sich abscheidende Krystallbrei wurde, ohne abfiltriert zu werden, durch Zusatz von Alkohol in Lösung gebracht und aus dieser Lösung der Körper durch Wasser krystallisiert gefällt. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert, Schmelzp. 120—121°.

0,1436 g Subst.: 0,3278 g CO_2, 0,0876 g H_2O. — 0,1006 g Subst.: 11,2 ccm N (17°, 715 mm).

$C_{18}H_{23}O_4N_3$	Ber. C 62,57	H 6,71	N 12,17
	Gef. „ 62,26	„ 6,83	„ 12,33.

Benzaldehydderivat. 1 g der obigen Verbindung wurde im Reagenzglas mit 0,5 g Benzaldehyd versetzt, wobei eine schwache Temperaturerhöhung zu beobachten ist. Nach Zusatz von 5 ccm Alkohol wurde zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich das neue Produkt in Form farbloser Rhomboeder ab, die abgesaugt und zur Analyse aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Ausbeute an Rohprodukt 0,5 g. Schmelzpunkt 116—117°.

0,1212 g Subst.: 10,6 ccm N (19°, 720 mm).

$C_{22}H_{23}O_2N_3Br$	Ber. N 9,55	Gef. N 9,69.

α-(4-Methyl-3-brom-5-carbäthoxy-2-methylenpyrrol)-α-phenylhydrazin (VII).

0,5 g 2-Brommethyl-4-methyl-3-brom-5-carbäthoxy-pyrrol wurden mit 2 ccm Phenylhydrazin versetzt. Es setzt augenblicklich eine Reaktion zwischen beiden Produkten ein, die sich durch Erwärmen bemerkbar macht. Es wurde dann ohne bis

Digitized by Google

zum Sieden zu erhitzen, das Produkt im Phenylhydrazin in Lösung gebracht, abgekühlt und durch Zusatz von Alkohol der sich zunächst abscheidende Niederschlag wieder gelöst. Durch Zugabe von Wasser fällt das neue Produkt in krystallisiertem Zustande aus. Ausbeute 0,5 g. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 126°.

0,1146 g Subst.: 12,4 ccm N (17,5°, 712,5 mm).
$C_{15}H_{18}O_2N_3Br$ Ber. N 11,93 Gef. N 11,90.

α,α-Bis-(4-methyl-3,5-dicarbäthoxy-2-methylen-pyrrol)-hydrazin (III).

3 g 2-Brommethyl-4-methyl-3,4-dicarbäthoxy-pyrrol wurden mit 1,5 ccm Hydrazinhydrat übergossen. Das Ganze erwärmte sich nach kurzem Stehen stark und wurde dann unter häufigem Schütteln 5 Minuten lang auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Es bildeten sich hierbei 2 Schichten, deren untere beim Abkühlen zu einer zähen, festen Masse erstarrte. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol besaß das Produkt den Schmelzpunkt 130—131°.

5,855 mg Subst.: 0,588 ccm N (16°, 718 mm).
$C_{24}H_{34}O_8N_4$ Ber. N 11,07 Gef. N 11,20.

Das Benzaldehydderivat obiger Verbindung wurde erhalten durch Versetzen von 1 g des Dipyrrylhydrazins mit 0,4 g Benzaldehyd. Es trat schwache Erwärmung ein. Nach Zusatz von 5 ccm Alkohol wurde kurz zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schied sich das neue Produkt in krystallisiertem Zustande ab. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 129—130°.

0,1242 g Subst: 10,7 ccm N (18°, 722 mm).
$C_{31}H_{38}O_8N_4$ Ber. N 9,42 Gef. N 9,60.

Pyrrolaldehydderivat. Das Derivat des 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-formylpyrrols wurde auf folgende Weise erhalten: 0,4 g des Dipyrrylhydrazins wurden mit 0,14 g 2,4-Dimethyl 5-carbäthoxy-3-formylpyrrol trocken innig verrieben und das Gemisch in einem kleinen Reagenzglas unter Umrühren im Schwefelsäurebad bei 130° zusammengeschmolzen. Nachdem die Blasenentwicklung aufgehört hat, nach wenigen Minuten, wurde abgekühlt und die erstarrte Schmelze in wenig heißem Alkohol aufgenommen. Aus diesem scheidet sich das neue Produkt beim Abkühlen in krystallisiertem Zustande ab. Ausbeute 0,35 g. Zur Analyse wurde nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 162—163° nach vorherigem Sintern bei 153°.

Digitized by Google

0,0998 g Subst.: 9,4 ccm N (17°, 716 mm).

$C_{34}H_{46}O_{10}N_5$ Ber. N 10,25 Gef. N 10,44.

Bis-(4-methyl-3,5-dicarbäthoxy-2)-dipyrryläthan (IV). In ein siedendes Gemisch von 10 ccm Alkohol und 8 ccm einer ammoniakalischen Kupferlösung, dem außerdem Eisessig bis zur sauren Reaktion der Flüssigkeit (= etwa 4 ccm) zugegeben war, wurden 0,5 g des obigen Hydrazinderivates vorsichtig eingetragen. Es setzt augenblicklich stürmische Stickstoffentwicklung unter Grünfärbung der Flüssigkeit ein. Das Ganze wurde etwa 2 Minuten bei Siedetemperatur erhalten. Beim Abkühlen, manchmal auch schon in der Hitze, scheidet sich das Dipyrryläthan in Form feiner Nadeln ab, die die ganze Flüssigkeit erfüllen. Das abgesaugte Produkt wog 0,4 g. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 161°.

Mol.-Bestimmung nach Rast in Campher: 0,0107 g Subst. gaben in 0,0525 g Campher (k = 40) eine Depression von $18^1/_2°$. — 5,357 mg Subst.: 11,875 mg CO_2, 3,29 mg H_2O. — 0,1376 g Subst.: 0,3039 g CO_2, 0,0840 g H_2O. — 4,135 mg Subst.: 0,215 ccm N (17°, 723 mm).

$C_{24}H_{32}O_8N_2$	Ber. Mol 476	C 60,47	H 6,77	N 5,88
	Gef. „ 441	„ 60,46, 60,23	„ 6,87, 6,83	„ 5,82

Verseifung des Dipyrryläthans. 1 g „Athan" wurde in ein Gemisch von 15 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser, in dem sich 0,5 g Ätznatron gelöst befanden, eingetragen und am Rückflußkühler gekocht, bis Lösung eintrat, was ungefähr eineinhalb Stunden erfordert. Hierauf wurde das Wasser im Kühler abgestellt und der Alkohol durch den Kühler verdampft und schließlich nach Entfernung des Kühlers die Flüssigkeit auf 10—15 ccm eingeengt. Beim Abkühlen scheidet sich das Natriumsalz in Form hexagonaler Krystalle ab. Der abgesaugte Niederschlag schmilzt bis 230° nicht und ist im Wasser sehr leicht löslich. Ausbeute 0,6—0,7 g.

0,2000 g Subst. (Rohprodukt): 0,0562 g Na_2SO_4.

$C_{20}H_{22}O_8N_2Na_2$ Ber. Na 9,9 Gef. Na 9,1.

Bis-(3-methyl-4-carbäthoxy-2-[3-carbäthoxy-4-methyl-2-äthenylpyrrol]) dipyrrylmethen (V).

0,5 g Natriumsalz wurden in ein Gemisch von 5 ccm Ameisensäure und 1 ccm konz. HCl eingetragen und das Ganze erwärmt. Unter stürmischer Kohlensäureentwicklung färbte

Digitized by Google

sich die Flüssigkeit erst gelb, dann intensiv rot. Nachdem die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat, wird noch kurz aufgekocht. Nach dem Abkühlen wurde der rote Niederschlag abgesaugt. Ausbeute 0,3 g. Dieser Niederschlag wurde hierauf in Chloroform aufgeschlämmt und so lange im Scheidetrichter mit Sodalösung geschüttelt, bis Auflösung eingetreten war. Hierauf wurde die Chloroformlösung von der wäßrigen Schicht getrennt und der Farbstoff durch Zusatz von Alkohol in Form feiner mikroskopischer Nadeln gefällt. Zur Analyse wurde nochmals aus Chloroform–Alkohol umgefällt. Die Verbindung besitzt rein gelbe Farbe, ist in Chloroform leicht, in Alkohol und Benzol schwer löslich. Sie schmilzt unter Schwarzfärbung bei etwa 277°.

0,1006 g Subst.: 0,2420 g CO_2, 0,0604 g H_2O. — 0,1030 g Subst.: 7,9 ccm N (20°, 725 mm).

$C_{37}H_{46}O_8N_4$	Ber. C 65,84	H 6,88	N 8,31
	Gef. „ 65,61	„ 6,72	„ 8,52.

Bei einer Mikro-Mol-Bestimmung in Chloroform, die allerdings nicht mit der erforderlichen Genauigkeit ausgeführt werden konnte, weil das Chloroform keinen absolut konstanten Siedepunkt besaß, ergaben 31,453 mg Substanz in 2,29 g Chloroform (K = 36,6) eine Siedepunktserhöhung von 0,07°. Ber. Mol 674. Gef. Mol 718.

Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol.

1 g 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol wurde in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 2 g Brom versetzt. Das Ganze wurde hierauf kurz zum Sieden erhitzt und rasch abgekühlt. Es scheidet sich eine krystallisierte Verbindung ab, die abgesaugt aus Chloroform–Petroläther umgefällt wird. Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen 168° unter Zersetzung. Durch Lösen in Alkohol und Versetzen der Lösung mit Wasser wurde das entsprechende Äthoxylderivat erhalten, das mit dem aus 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxy-pyrrol über das entsprechende Bromierungsprodukt erhaltenen Äthoxylderivat keine Depression des Schmelzpunktes ergab.

2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-jodpyrrol (VIII). 2 g 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol wurden in der Hitze in einem Gemisch von 5 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser gelöst und heiß mit einer gesättigten Lösung von 4 g Jod in Jodkalilösung tropfenweise versetzt. Sofort beginnt die Abscheidung der neuen Jod-

Digitized by Google

verbindung in krystallisierter Form. Das abfiltrierte Produkt ist dunkel gefärbt. Ausbeute 4 g. Zur Analyse wurde 2 mal aus einem Alkohol-Wassergemisch umkrystallisiert. Der Körper schmilzt bei raschem Erhitzen nach vorheriger Dunkelfärbung unter Zersetzung bei etwa 160°.

0,1963 g Subst.: 9,9 ccm N (15°, 716 mm). — 0,0519 g Subst.: 0,0460 g AgJ.

$C_8H_{10}ONJ$	Ber. N 5,33	J 48,26
	Gef. „ 5,63	„ 47,91.

2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-jodpyrrol (IX). 2 g 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol wurden in der Hitze in einem Gemisch von 30 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 2,8 g Jod in Jodkalilösung versetzt. Augenblicklich scheiden sich mikroskopische Nadeln ab. Nach Zusatz von 2 g Soda und kurzem Aufkochen wird abfiltriert Ausbeute an Rohprodukt 3 g. Die Verbindung ist in Alkohol sehr leicht löslich. Zur Analyse wurde aus einem Alkohol-Wassergemisch umkrystallisiert, Schmelzp. 146°. Bei dieser Jodierung konnte eine geringe Abscheidung des Ausgangsmaterials in geschmolzener Form nie ganz vermieden werden.

0,2106 g Subst.: 9,2 ccm N (15°, 718 mm).

$C_9H_{12}O_2NJ$	Ber. N 4,78	Gef. N 4,89.

Bei Eintragen einer Lösung von 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol in eine Lösung von Jod in Jodkalilösung, die eine 2 Mol entsprechende Menge Jod enthielt, entstand dieselbe Verbindung wie oben und kein Farbstoff wie bei der Bromierung.

2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-jodpyrrol (X). 2 g 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol wurden in einem Gemisch von 60 ccm Alkohol und 150 ccm Wasser in der Hitze gelöst und bei Siedehitze mit einer Lösung von 2,8 g Jod in Jodkalilösung versetzt. Das Jod wird anfangs augenblicklich, später langsamer entfärbt. Nach Zusatz von 2 g Soda und kurzem Aufkochen wurde in Eis gekühlt und abfiltriert. Ausbeute 3 g. Nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser schmolz die Verbindung bei 141°.

0,1638 g Subst.: 7,4 ccm N (15°, 715 mm).

$C_9H_{12}O_2NJ$	Ber. N 4,78	Gef. N 5,04.

2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-jodpyrrol (XI). 0,5 g 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol wurden bei Siedehitze in einem Gemisch von 5 ccm Alkohol und 15 ccm Wasser gelöst und heiß mit einer gesättigten Lösung von 0,7 g Jod in Jodkalilösung versetzt. Die Jodaufnahme erfolgt anfangs augenblicklich, später langsamer. Der abgesaugte Niederschlag wurde aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Glänzende Prismen. Schmelzp. 136°.

0,1758 g Subst.: 7,8 ccm N (15°, 717 mm).

$C_9H_{12}O_2NJ$	Ber. N 4,78	Gef. N 4,98.

Digitized by Google

Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-jodpyrrol.

0,5 g 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-jodpyrrol wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 0,6 g Brom versetzt. Es trat sofort Dunkelfärbung auf und nach ungefähr 5 Minuten begann die Abscheidung büschelförmig angeordneter roter Nadeln. Nach 15 Minuten wurde abgesaugt. Ausbeute 0,1 g. Durch Schütteln der Chloroformlösung dieser Verbindung mit Natronlauge wurde das zunächst entstandene bromwasserstoffsaure Salz in die freie Base übergeführt. Diese Verbindung sintert nach vorheriger Dunkelfärbung stark bei 185° und erwies sich sowohl hierdurch als auch durch ihr Aussehen identisch mit dem Einwirkungsprodukt von 5 Mol. Brom auf 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol.

Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-jodpyrrol.

0,5 g 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-jodpyrrol wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 0,5 g Brom versetzt. Es trat intensive Rotfärbung auf unter gleichzeitiger Erwärmung der Lösung. Nach ungefähr 10 Minuten begann die Krystallisation feiner roter Nadeln, die abgesaugt wurden. Ausbeute 0,2 g. Durch Schütteln der Chloroformlösung des zunächst entstandenen bromwasserstoffsauren Salzes mit Natronlauge wurde die freie Base erhalten, die nach dem Verdampfen des Chloroforms aus Aceton umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 154° zeigte. Mischschmelzpunkt mit der freien Base des Farbstoffs, erhalten durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol, zeigte keine Depression.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Methen, erhalten durch Einwirkung von Brom auf 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol.

0,4 g der freien Base wurden in 20 ccm Alkohol suspendiert und nach Zusatz einiger Tropfen Hydrazinhydrat wurde das Ganze gelinde auf dem Wasserbad erhitzt. Unter Entfärbung tritt Lösung ein und beim Abkühlen scheidet sich das neue Produkt krystallisiert ab.

0,1593 g Subst.: 18,4 ccm N (16°, 715 mm).

$C_{13}H_{21}N_2O_4Br.H_2N.NH_2$ Ber. N 12,70 Gef. N 12,83.

Berichtigung.

Bd. 434, S. 244, Z. 12 v. u. lies 4,8 g statt 4 g.

Bd. 434, S. 244, Z. 10 v. u. lies 50 ccm Eisessig statt 60 ccm Eisessig

Digitized by Google

Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge VIII.

Zum oxydativen Abbau der Aminosäuren;

von *Heinrich Wieland* und *Franz Bergel.*

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B.]

(Eingelaufen am 8. Juli 1924.)

Wir wissen, namentlich durch die Arbeiten von Neubauer, Knoop und Dakin, daß der biologische Abbau der Aminosäuren höchstwahrscheinlich den durch die nachstehenden Formeln ausgedrückten Verlauf nimmt:

$$\mathrm{R.CH(NH_2).COOH} \longrightarrow \mathrm{R.C(=NH).COOH} \longrightarrow \mathrm{R.CO.COOH + NH_3}.$$

Der erste Angriff stellt demgemäß eine Dehydrierung dar, die, unter Abspaltung zweier Wasserstoffatome entsprechend verläuft wie bei primären und sekundären Alkoholen.

$$\mathrm{-CH(HNH)-} \longrightarrow \mathrm{-C(=NH)-}\,; \qquad \mathrm{-CH(OH)-} \longrightarrow \mathrm{-C(=O)-}\,.$$

Hier und auch für die Aldehydgruppe ist die Möglichkeit der vitalen Dehydrierung experimentell festgelegt, indem z. B. die Essigsäuregärung auch unter Ausschluß von Sauerstoff zustande kommt, wenn man diesen normalen Wasserstoffacceptor durch Chinon oder Methylenblau ersetzt. Ebenso ist die sauerstofflose Dehydrierung der gesättigten Kohlenstoffkette im Übergang von Bernsteinsäure zu Fumarsäure einwandfrei erwiesen (Thunberg).

Ob sich auch das dritte wichtige Grundsystem in der Zelle zum Abbau gelangender Stoffe, das der Aminosäuren, dieser Vorstellung einfügt, ist bisher experimentell nicht festgestellt. Wir haben uns, in der Fortsetzung der schon im Jahr 1916 begonnenen, dann aber längere Zeit unterbrochenen Untersuchung, zuerst mit dem Studium der Abbaureaktion im nicht biologischen Modellversuch beschäftigt; dabei dienten, wie

Digitized by Google

früher, Palladiumschwarz und aktive Kohle als Reaktionsbeschleuniger. Wir sind bisher noch nicht einmal über den chemischen Verlauf der katalytischen Autoxydation der Aminosäuren unterrichtet. Hier mußte zuerst Klarheit geschaffen werden. Hatte die oben formulierte Gleichung ihre Gültigkeit, so ergab sich als zweite Aufgabe die, zu entscheiden, ob die auf katalytischem Weg vor sich gehende Abtrennung des Wasserstoffs durch aktiv gemachten Sauerstoff erfolgt, oder ob der beweglich gewordene Wasserstoff, so wie es für den Fall der Alkohole bewiesen ist, sich des molekularen Sauerstoffs als Acceptor bedient. Traf die zweite Reaktionsweise zu, so mußte es möglich sein, Aminosäuren auch ohne Sauerstoff über das Imin zur Ketosäure und Ammoniak abzubauen, wenn nur für die Bindung des Wasserstoffs ein andrer Stoff zur Verfügung gestellt wurde.

Die Frage des Reaktionsverlaufs wird scharf beleuchtet durch die überraschende Beobachtung von Harries und Langheld[1]), daß *Ozon* die fetten α-Aminosäuren überhaupt nicht angreift, daß dagegen die aromatisch substituierten Aminosäuren, wie Phenylalanin und Tryptophan vom Kern her durch dieses starke Oxydationsmittel zerstört werden.

I. Die katalytische Oxydation mit Sauerstoff.

Nach Untersuchungen von O. Warburg und E. Negelein[2]) werden Aminosäuren, so beispielsweise Cystin und Leucin, an Blutkohle durch elementaren Sauerstoff bei 40° weitgehend zu CO_2, H_2O, NH_3 (und H_2SO_4) verbrannt. Diese Autoren gehen von der Anschauung aus, daß der Sauerstoff an der eisenhaltigen Oberfläche des Katalysators aktiviert werde und das dort adsorbierte organische Material oxydativ zerstöre. Für unsere Betrachtung bestand die Notwendigkeit, die Linie des chemischen Abbaus präziser zu verfolgen. Während bei Raumtemperatur die Autoxydation der untersuchten Aminosäuren an Adsorptionskohle („Sorboid" und „Sanasorben" Waldhof) und Palladiumschwarz sehr langsam vor sich geht, erreicht sie bei 38°, unter biologischen Verhältnissen, eine für das nähere Studium ausreichende Geschwindigkeit.

---

[1]) H. 51 373 (1907). [2]) Bio. Z. **113**, 257 (1920).

Digitized by Google

Wir fanden, daß die Aminosäuren *Glykokoll*, *Alanin*, *Phenylalanin* und *Asparaginsäure*, je nach Reaktionsdauer, Katalysatormenge und Konzentration (vgl. Tabelle I) zu 6—40 Proc. in der Weise umgesetzt werden, daß in äquivalenten Mengen Kohlendioxyd und Ammoniak auftreten, und zwar bei den drei einbasischen Säuren im Verhältnis 1:1, bei der Asparaginsäure 2:1. Daneben wurde in allen Fällen der um ein C-Atom ärmere *Aldehyd*, bei der Asparaginsäure *Acetaldehyd* festgestellt; außerdem entstand auch, in kleinerem Umfang, die zugehörige Säure.

Für die Asparaginsäure gilt die Gleichung:

$$\begin{array}{l} COOH.\dot{C}H.CH_2.COOH \longrightarrow O:CH.CH_2.COOH + CO_2 + NH_3. \\ \quad\; \dot{N}H_2 \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \downarrow \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O:CH.CH_3 + CO_2 \end{array}$$

Tabelle I.

Aminosäure	Substanz g	Konzentr. in Proc.	Kohle g	Dauer in Stdn.	CO_2 in g	CO_2 in Proc.	NH_3 in g	NH_3 in Proc.
Glykokoll . . .	0,5	2,5	2,5	6	0,023	7,85	0,0092	8,1
	0,5	3,3	5	15	0,0554	18,9	0,0211	18,6
	2,0	10	3	21	0,2044	17,43	0,0801	17,64
Alanin	0,5	2,5	2,5	8	0,0103	4,2	0,0047	4,9
	0,5	5	2,0	6	0,0154	6,27	0,0056	5,85
	0,5	5	2,5	10	0,026	10,5	0,0098	10,3
	2,0	6,6	4,0	36	0,119	12,03	0,0463	12,12
Asparaginsäure	0,5	2,5	2,5	5	0,021	12,7	0,0039	6,06
	0,5	5,0	2,5	8	0,025	15,12	0,0055	8,61
	0,5	2,5	2,0	18	0,0509	30,8	0,0098	15,3
	0,183	1,83	0,7	20	0,025	42,1	0,0049	20,9
	0,429	2,86	2,0	15	0,056	39,4	0,0109	19,8
Phenylalanin .	0,5	5	2	18	0,0641	25,62	0,0131	25,41
	2	10	4	40	0,1285	24,1	0,0617	23,8

Damit ist für die katalytische Autoxydation im Prinzip der durchsichtige Reaktionsverlauf, wie er von vornherein zu erwarten war, mit aller Sicherheit bewiesen. Von einer „vollständigen Verbrennung“ des Moleküls, wie sie Warburg und Negelein festgestellt zu haben glauben, kann bei unseren Ver-

Digitized by Google

suchen nicht die Rede sein. Es gelten vielmehr die beiden Gleichungen:

$$\text{I}\quad \mathrm{R.\underset{\dot{N}H_2}{CH}.COOH} \xrightarrow{\frac{O_2}{2}} \mathrm{R.\underset{\ddot{O}}{CH} + CO_2 + NH_3},$$

$$\text{II}\quad \mathrm{R.\underset{\dot{N}H_2}{CH}.COOH} \xrightarrow{O_2} \mathrm{R.COOH + CO_2 + NH_3}.$$

In welcher Weise das übrige Molekül den Verlauf nach I oder II begünstigt, bleibt noch zu untersuchen.

Wenn Warburg und Negelein beispielsweise im Falle des Leucins das Verhältnis von gebildetem Kohlendioxyd zu aufgenommenem Sauerstoff gleich finden dem Quotienten der totalen Verbrennung

$$\mathrm{C_6H_{13}O_2N + 7{,}5\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 5\,H_2O + NH_3};\quad \frac{CO_2}{O_2} = \frac{6}{7{,}5} = 0{,}8,$$

so ist damit über den Umfang der Oxydation durchaus nichts Entscheidendes gesagt. So ist der Quotient der Reaktion II schon = 1; nehmen wir an, daß aus der aus Leucin nach II entstandenen Isovaleriansäure noch 2 H-Atome „wegoxydiert" werden, so kommen wir zum Verhältnis 0,66. Es ist einleuchtend, daß die Quotienten von Warburg und Negelein Mischwerte verschiedener Oxydationsstufen darstellen können, durch die der Eindruck der vollständigen Verbrennung vorgetäuscht würde. Die aus dem Rahmen fallenden, viel zu hohen NH_3-Werte scheinen dies anzudeuten, indem sie wahrscheinlich machen, daß weit mehr Moleküle als der völligen Verbrennung entspräche und zwar in gelinderem Maße, von der Oxydation erfaßt sind. Warburg und Negelein erkennen übrigens die fehlende Aufklärung der bei ihrer Untersuchung entstandenen Reaktionsprodukte als Mangel an; gerade beim Leucin sollte sie ohne Schwierigkeit ausführbar sein. Erst dann wird sich entscheiden lassen, ob die normalen Aminosäuren — beim Cystin halten wir es für möglich — durch Autoxydation überhaupt vollständig verbrannt werden können.

Wir haben, wie früher die Schüttelbirne benutzt, die in einem geräumigen, heizbaren, mit Asbest isolierten Blechkasten aufgehängt war. Eine ganz scharfe Einstellung der Temperatur ließ sich nicht erzielen, Schwankungen von 1—3° waren in Kauf zu nehmen. Sie sind hier bedeutungslos, weil ja vornehmlich die chemische, nur nebenbei die kinetische Seite der Umsetzung zu ermitteln war. Nachdem der Gasraum mit Sauerstoff gefüllt war, wurde im geschlossenen System geschüttelt. Die gebildete Kohlensäure wurde nach Beendigung des Versuches mit Sauerstoff in eine Barytwasservorlage befördert und dann wie üblich bestimmt, das Ammoniak wurde nach Zugabe von Magnesia abdestilliert und titriert.

Da stets ein großer Teil der Aminosäure bei unseren Versuchen unverändert bleibt, so geht kein Ammoniak beim Über-

Digitized by Google

treiben des Kohlendioxyds in die Vorlage; die vorhandene Aminosäure hält das Ammoniak als Salz fest.

So gab bei einem Kontrollversuch, in dem 0,5 g Alanin mit der drittelmolaren Menge NH_3 (0,03 g) und 2 g Kohle in 10 ccm Wasser geschüttelt wurde, die Lösung nach dem Durchleiten von Sauerstoff keine nachweisbare Menge NH_3 an vorgeschaltete $^n/_{10}$-Salzsäure ab. Mit dem gleichen Ergebnis wurde ein Autoxydationsversuch kontrolliert (H. Rau).

Ferner hat Frl. H. Rau die Autoxydation des Alanins in $^n/_1$-schwefelsaurer Lösung geprüft, unter sonst gleichen Bedingungen wie bisher. Der Umsatz nach 15 Stunden war dabei ziemlich genau auf die Hälfte zurückgegangen, das Verhältnis von $CO_2 : NH_3$ aber auch genau 1 : 1.

Zu den Angaben auf der Tabelle ist zu bemerken, daß die beiden zuletzt aufgeführten Aminosäuren, Asparaginsäure und Phenylalanin, bei ihrer geringen Wasserlöslichkeit zum größten Teil als Bodenkörper vorhanden waren. Man sieht daher bei den Werten für Asparaginsäure, daß der Umsatz lediglich von der Versuchsdauer abhängig ist. Beim Phenylalanin tritt dies nicht hervor, wohl deshalb nicht, weil eine frühzeitige Schwächung des Katalylators sich einstellt, die sich auch aus den übrigen Versuchsdaten herauslesen läßt.

Vergleichende Versuche mit Adsorptionskohle und Palladiumschwarz hatten gezeigt, daß beider Wirkung ungefähr gleich ist. Darum haben wir im allgemeinen Kohle verwendet, die pro g 0,3—0,5 mg Fe enthielt.

Die Belegzahlen aller hier mitgeteilten Analysen befinden sich in der Dissertation von F. Bergel, Freiburg 1924.[1])

Der bei den Versuchen mit Alanin und Asparaginsäure neben CO_2 und NH_3 entstehende *Acetaldehyd* wurde anfangs durch die Farbreaktion mit fuchsinschwefliger Säure erkannt, dann aber auch noch als p-Nitrophenylhydrazon vom Schmelzpunkt 128° festgelegt, nachdem er aus der Reaktionslösung abdestilliert war. Ebenso wurde vom Phenylalanin aus *Phenylacetaldehyd*, vom Glykokoll aus *Formaldehyd* nachgewiesen. In geringerer Menge wurden auch die zugehörigen Säuren erhalten; dagegen wurden die den Aminosäuren zugehörigen *Ketosäuren*, im Falle des Alanins *Brenztraubensäure*, *nicht* angetroffen, was ja bei dem genauen Verhältnis von CO_2 zu NH_3 auch nicht der Fall sein kann. Zudem ist in der letzten Mitteilung[2]) gezeigt worden, daß die α-Ketosäuren durch aktive Kohle und Sauer-

[1]) Nicht gedruckt.

[2]) A. 436, 232 (1924).

Digitized by Google

stoff sehr rasch zu CO_2 und der nächst niederen Fettsäure aboxydiert werden. Es wurde dort auf der anderen Seite einwandfrei dargetan, daß aktive Kohle dem decarboxylatischen Zerfall der α-Ketosäuren in Aldehyd und CO_2 *nicht* als Katalysator zu dienen vermag. Die Tatsache, daß wir beim autoxydativen Abbau der Aminosäuren in hervortretendem Maße Aldehyd erhalten, nicht aber unter den gleichen Bedingungen aus den α-Ketosäuren, erscheint uns höchst bemerkenswert. Sie macht es wahrscheinlich, daß die Abspaltung des Kohlendioxyds, wenigstens zum Teil, schon vor der Desaminierung stattfindet, daß also das zu Anfang gegebene Schema eine Änderung im Sinne von Gleichung I auf S. 199 erfahren muß nach:

$$CH_3.\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}.COOH \rightarrow CH_3.\underset{\underset{NH}{\|}}{C}.COOH \rightarrow CH_3.\underset{\underset{NH}{\|}}{CH} + CO_2 \rightarrow CH_3.\underset{\underset{O}{\|}}{CH} + NH_3.$$

Wenn dies zutrifft, dann muß sich die als Zwischenprodukt gedachte Iminosäure unter den angewandten Bedingungen, *ohne Sauerstoff*, katalytisch in CO_2, NH_3 und den nächst niederen Aldehyd zerlegen lassen. α-Imino-carbonsäuren sind nun nicht in reinem Zustand bekannt, da sie ungemein leicht zerfallen. Jedoch hat C. Böttinger[1]) das Ammoniumsalz der α-Iminopropionsäure, allerdings vermischt mit dem der Brenztraubensäure, bei Einwirkung von Ammoniak auf Brenztraubensäure in wasserfreiem Lösungsmittel dargestellt. Hier lag ein geeignetes Material für den entscheidenden Versuch vor, denn wir wissen aus den früheren Feststellungen, daß brenztraubensaure Salze bei unserer Reaktion nicht ohne Sauerstoff verändert werden. Die wäßrige Lösung des Böttingerschen Salzgemisches spaltet in der Tat mit und ohne Kohle bei 38° leicht und rasch Kohlendioxyd ab, dabei wird Aldehyd gebildet, so daß der in der letzten Formelgleichung ausgedrückte Reaktionsverlauf außer Zweifel zu stehen scheint. Die Möglichkeit, daß auch beim biologischen Abbau der Iminosäuren das Aldimin als Zwischenprodukt auftrete, können wir vorläufig nur zur Diskussion stellen.

Bestimmung der Essigsäure bei der Autoxydation von Alanin (H. Rau).

20 ccm 2,5-proc. Alaninlösung wurden mit 2 g Kohle 15 Stunden lang unter Sauerstoff bei 38° geschüttelt. Es waren entstanden 14,43 mg CO_2;

[1]) A. 208, 135 (1881).

Digitized by Google

durch Destillation der Lösung nach Zugabe von Phosphorsäure ermittelte man 4,38 mg Essigsäure, die mehrfach vorher qualitativ nachgewiesen war. Das sind 22 Proc. der einem Mol CO_2 äquivalenten Menge.

Bestimmung von Acetaldehyd und Essigsäure.

Ansatz wie vorstehend. CO_2 = 20,8 mg = 8,8 Proc. Aus der Birne wurden hierauf nach Zusatz einiger ccm 2 n-Schwefelsäure Essigsäure und Aldehyd abdestilliert. Jene wurde acidimetrisch, dieser jodometrisch bestimmt. Es wurden 9,5 mg Essigsäure und 8,0 mg Acetaldehyd ermittelt, das sind, bezogen auf das gefundene CO_2, 35 Proc. Säure und 40 Proc. Aldehyd. Es fehlen demnach 25 Proc. Ein Teil des Aldehyds mag schon bei der Verdrängung des Kohlendioxyds mitgegangen sein.

Die katalytische Spaltung der Iminosäure (H. Rau).

Wir mußten uns aus den angegebenen Gründen mit dem Material begnügen, das nach Böttinger bei der Umsetzung von Brenztraubensäure mit alkoholischem Ammoniak entsteht. Wir arbeiteten unter Eiskühlung und benutzten 6 Mole NH_3 in n-alkoholischer Lösung. Das Gemisch der Ammoniumsalze kommt rasch krystallinisch zur Abscheidung. Man saugt vorsichtig ab, wäscht mehrfach mit absolutem Äther und trocknet das hygroskopische Präparat sofort im Vakuum-Exsiccator.

0,143 g Subst.: 26 ccm N (19°, 742 mm); das sind 20,4 Proc. N.

Da brenztraubensaures Ammonium 14,74 Proc. N, α-iminopropionsaures Ammonium 29,79 Proc. N enthält, so bestand das Präparat zu 37,6 Proc. aus dem zweiten Salz.

Es wurden 0,5 g des Salzgemisches mit 2 g Kohle in 20 ccm $^n/_5$-Essigsäure unter reinem Stickstoff bei 38° geschüttelt, und zwar um der vollständigen Umsetzung sicher zu sein, 15 Stunden lang. Es wurden erhalten 17,75 mg CO_2, das sind 18,9 Proc. der theoretisch möglichen Menge. Bei zwei weiteren Versuchen in $^n/_{10}$-schwefelsaurer Lösung wurden 21,47 und 20,75 mg CO_2 ermittelt = 22,8 und 22,1 g Proc.

Daß nur ein kleiner Teil der Iminosäure unter CO_2-Verlust zerfällt, dürfte z. T. auf das Eintreten andersgerichteter Umsetzungen, z. T. auch auf die hydrolytische Spaltung in Brenztraubensäure und NH_3 zurückzuführen sein.

Aldehydbestimmung. Um auszuschließen, daß die CO_2-Abspaltung nur auf den Zerfall eines Umwandlungsproduktes der Iminosäure zurückzuführen sei, wurde bei zwei weiteren gleich angelegten Versuchen mit 10-stündiger Schütteldauer auch der entstandene Aldehyd bestimmt, in einem Fall gleichzeitig mit dem

Digitized by Google

Kohlendioxyd. Man säuerte nach Beendigung der Umsetzung — die wahrscheinlich schon viel früher eingetreten war — und nach dem Erkalten mit einigen ccm verdünnter Schwefelsäure an und entfernte die Kohlensäure durch Stickstoff.

Dann wurde aus der genau neutralisierten Lösung — um ein Mitgehen von Brenztraubensäure zu vermeiden — der Aldehyd abdestilliert und aus dem Destillat nach dem Ansäuern des Aldehyd nochmals übergetrieben, um etwaige Spuren von Ammoniak zurückzuhalten. Zum Schluß wurde mit Jod titriert. Gefunden 18,85 mg CO_2 und 5,4 mg Acetaldehyd. Es sind also, auf die gebildete Kohlensäure bezogen, 30 Proc. Aldehyd gefunden worden. Außer den Verlusten, die in der Versuchsanordnung liegen, sind die zu berücksichtigen, die in der ursprünglichen Reaktionslösung durch sekundäre Reaktionen entstanden sein können. Auf alle Fälle ist Acetaldehyd einwandfrei nachgewiesen. Bei einer Wiederholung wurden 4,8 mg Aldehyd erhalten.

Daß der Zerfall der Iminosäure durch Kohle katalytisch beschleunigt wird, zeigt ein gleichartig angelegter Kontrollversuch ohne Katalysator, bei dem 4,45 mg CO_2 und 1,1 mg Aldehyd festgestellt wurden. In $^n/_{10}$-essigsaurer Lösung erhielt man unter denselben Verhältnissen 8,45 mg CO_2.

Es entspricht durchaus der hier vertretenen Auffassung vom Abbau der Aminosäuren, daß die tertiäre α-Aminobuttersäure $(CH_3)_2.C(NH)_2.COOH$, wie mittlerweile auch E. Negelein[1]) gefunden hat, durch Sauerstoff an Kohle kaum merkbar oxydiert wird. Hier fehlt das für die Dehydrierung zur Iminosäure erforderliche Wasserstoffatom am α-Kohlenstoff.

Es wurden in 3 Versuchen jeweils 0,5 g analysierte α-Amino-isobuttersäure mit 2 g Kohle in 20 ccm Wasser bei 38—40° 15 Stunden lang unter Sauerstoff geschüttelt. In der Barytwasser-Vorlage trat hierbei eine kaum merkliche Trübung auf; die Menge der entstandenen Kohlensäure machte sicherlich weniger als 1 mg aus.

Diese Versuche bilden gleichzeitig eine wertvolle Kontrolle für die Zuverlässigkeit der hier benutzten Arbeitsmethode.

---

[1]) Bio. Z. 142, 493 (1923).

Digitized by Google

II. Versuche mit Dehydrierungsmitteln.

Der gewonnene Einblick in den Verlauf der Autoxydation leitete zu dem weiteren Schritt, nämlich zur experimentellen Prüfung der Frage, ob der molekulare Sauerstoff, ohne selbst unspezifisch aktiviert zu werden, die beiden überständigen Wasserstoffatome des adsorbierten Aminosäuremoleküls als Acceptor aufnehme, ob er sich also, wie in den zahlreichen bisher untersuchten Fällen, durch einen anderen Wasserstoffacceptor unter den gleichen Bedingungen werde ersetzen lassen.

Eine bisher von diesem Gesichtspunkt aus noch nicht betrachtete Reaktion, die schon eine Stütze für unsere Auffassung enthält, liegt vor. Es ist die von Strecker[1]) beobachtete Umwandlung von α-Aminosäuren durch Alloxan in siedender wäßriger Lösung, die genau die gleichen Produkte liefert, wie die hier studierte Autoxydation, nämlich Kohlendioxyd, Ammoniak und den nächst niederen Aldehyd. Das Alloxan geht dabei unter Aufnahme der beiden wegzunehmenden Wasserstoffatome in Alloxantin über und dieses vereinigt sich schließlich mit dem abgespaltenen Ammoniak zu Purpursäure. W. Traube[2]) hat später das Alloxan durch Chinon ersetzt und mit ihm, auch in der Siedehitze, Phenylaminoessigsäure dehydriert. Neben Hydrochinon wurden die gleichen Abbauprodukte, CO_2, NH_3 und Benzaldehyd festgestellt. Gleichzeitig hat auch A. Bach[3]) diese Reaktion studiert und ebenso wie W. Traube aus der siedenden chinonhaltigen Lösung der einfachen Aminosäuren die nächst niederen Aldehyde abdestillieren können.

Da aus α-Ketosäuren unter den Bedingungen dieser parallelen Reaktionen, in die auch das Isatin als Wasserstoffacceptor einbezogen wurde, kein Aldehyd entsteht, so liegt es nahe, auch hier, genau so wie bei unseren Autoxydationsversuchen, die intermediär gebildete Iminosäure als Stufe der Decarboxylierung anzunehmen. Auch die Umwandlung der Aminosäuren in Aldehyde (neben CO_2 und NH_3) durch typische Oxydationsmittel wie Hydroperoxyd [Neuberg[4]), Dakin[5])], Hypochlorit [Langheld[6])] fügt sich dieser Auffassung folgerichtig ein, um so mehr, als

[1]) A. 123, 363 (1862); vgl. auch Hurtley u. Wootton, Soc. 99, 288 (1911). [2]) B. 44, 3145 (1911). [3]) Bio. Z. 58, 209 (1913).
[4]) Beitr. Phys. Path. 2, 238 (1902). Bio. Z. 20, 531 (1909).
[5]) J. Biol. Ch. 4, 63 (1909). [6]) B. 42, 392, 3260 (1909).

Digitized by Google

α-Ketosäuren durch H_2O_2 sehr leicht in CO_2 und die nächst niedere Carbonsäure zerlegt werden.[1])

Den strengen Beweis für die Dehydrierung erbringen wir dadurch, daß wir die von Strecker entdeckte Reaktion bei Raumtemperatur durch Palladiumschwarz, den typischen Katalysator der Dehydrierung, stark beschleunigen können, daß Alanin, bei Gegenwart von Alloxan unter Stickstoff in CO_2, NH_3 und Acetaldehyd zerfällt und daß gleichzeitig die Bildung von Murexid in Erscheinung tritt. Bei dem Versuch wurde 0,2 g Alanin und 0,3 g Alloxan in 5 ccm Wasser mit 0,15 g Pd 15 Stunden lang bei 20° geschüttelt.

Auch *m-Dinitrobenzol* vermag gemeinsam mit Palladiumschwarz Aminosäuren bei 39° in meßbarem Umfang zu dehydrieren.

10 ccm einer 5-proc. Alaninlösung, mit 1 g feingepulvertem Dinitrobenzol und 0,7 g Pd 10 Stunden lang unter absolutem Stickstoff geschüttelt, lieferten 5,12 Proc. der theoretisch möglichen Menge Ammoniak und 5,26 Proc. CO_2. Der Ätherauszug der *gelben* Reaktionslösung reduzierte ammoniakalische Silbernitratlösung, enthielt also m-Nitrophenylhydroxylamin. Außerdem war in der Lösung mit fuchsinschwefliger Säure Aldehyd nachzuweisen.

Ein Versuch mit *Phenylalanin* brachte ein analoges Resultat. Auch beim Ersatz des Sauerstoffs durch *Dithioglykolsäure*, die bei der Aufnahme von Wasserstoff in Thioglykolsäure übergeht.

$$HOOC.CH_2.S.S.CH_2.COOH \longrightarrow 2\,HS.CH_2.COOH,$$

ergab sich ein vollkommen eindeutiges Bild des dehydrierenden Abbaus der Aminosäuren. Hierbei diente wieder Kohle als Katalysator.

0,25 g *Alanin* (1 Mol) wurden in 1-proc. Lösung mit 0,5 g (1 Mol) Dithioglykolsäure und 1 g aktiver Kohle 20 Stunden lang unter Stickstoff bei 38° geschüttelt. An CO_2 erhalten: 0,0146 g = 11,2 Proc. d. Th. 10 ccm der unter Stickstoff filtrierten Lösung verbrauchten 2,8 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung = 5 Proc., während dem entstandenen CO_2 und NH_3 6,35 ccm äquivalent wären. Es ist anzunehmen, daß die Adsorption der Thioglykolsäure auf der Kohle z. T. den Unterschied verursacht; daneben bildet aber sicher auch der in der Kohle adsorbierte Sauerstoff (aus der Luft) eine Fehlerquelle. Die NH_3-Bestimmung der titrierten Lösung lieferte 0,0053 g für den Gesamtumsatz = 11,6 Proc., was mit dem CO_2-Wert in gutem Einklang steht.

Ein entsprechender Versuch mit *Phenylalanin* (1 g in der äquivalenten Menge NaOH, 1,7 g Dithioglykolsäure als Na-Salz, 2 g Kohle, Temperatur 38°, Dauer 28 Stunden) ergab 0,0328 g CO_2 = 12,31 Proc. und 0,011 g NH_3 = 10,8 Proc. Der Jodverbrauch durch die entstandene Thioglykolsäure

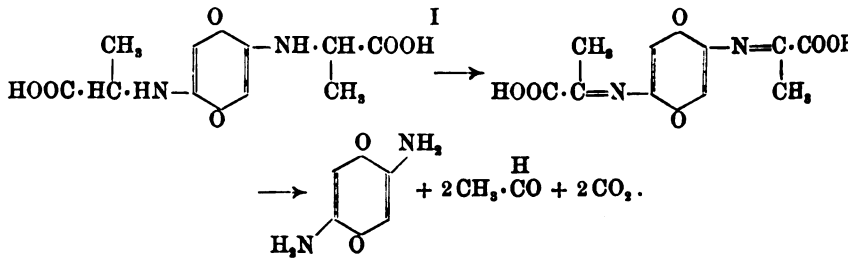
[1]) Vgl. dazu VII. Mittlg. A. 436, 248 (1924).

Digitized by Google

betrug 9,0 ccm $^n/_{10}$, das sind 7,43 Proc., also auch erheblich weniger, als dem Umfang der Reaktion nach zu verlangen wäre.

Chinon, das, wie oben erwähnt, bei erhöhter Temperatur bereits für den dehydrierenden Abbau von Aminosäuren herangezogen worden ist, tritt auch bei 20°, *ohne Katalysator*, meßbar rasch in Reaktion.

Die Wechselwirkung zwischen *Chinon* und *Aminosäuren* in der hier untersuchten Richtung wird begleitet von einer Nebenreaktion, die zu rot gefärbten Diaminochinonderivaten führt. Emil Fischer hat das Produkt aus Chinon und Glykokollester, entsprechend der Konstitution I, isoliert. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß der Abbau der Aminosäuren, soweit er zu Aldehyd, CO_2 und NH_3 führt, übergeht derartige Zwischenverbindungen, wenn auch die Beobachtung, daß die gebildete Ammoniakmenge hinter der des abgespaltenen Kohlendioxyds ziemlich weit zurückbleibt, darauf hindeutet, daß auch diese chinoiden Anlagerungsprodukte der Aminosäuren, in diesem Fall unter Zurückbleiben der NH_2-Gruppen am Benzolkern, dehydrativ abgebaut werden.



Aminochinone konnten bei ihrer großen Veränderlichkeit naturgemäß nicht gefaßt werden.

Um eine stets gesättigte Chinonlösung zu haben, arbeiteten wir auch hier, obwohl ohne Katalysator, im Schüttelapparat. Zu 1,21 g Chinon, in 20 ccm Wasser suspendiert, wurde in der geschlossenen, mit Stickstoff gefüllten Birne die konz. Lösung von 1 g Alanin gekippt. Nachdem bei 20° 24 Stunden lang geschüttelt war, wurde mit dem oberen Rohr der Birne eine Vorlage mit essigsaurem p-Nitrophenylhydrazin verbunden, der sich zwei Péligotröhren mit Barytwasser anschlossen. Durch die auf 40° erwärmte Birne wurde jetzt Stickstoff geleitet; in der ersten Vorlage fielen 0,21 g Acetaldehyd-p-nitrophenylhydrazon vom Schmelzp. 128° (Mischprobe) aus, die entstandene Kohlensäure betrug 0,106 g = 21,54 Proc. der aus dem eingesetzten Alanin zu erwartenden Menge. Im Birneninhalt waren reichliche Mengen von Chinhydron enthalten, dem ein rot gefärbtes Amino-

Digitized by Google

chinon beigemengt war. Man filtrierte ab, beseitigte das noch vorhandene Chinon mit wenig schwefliger Säure und bestimmte in einem abgemessenen Teil der Lösung durch Destillation mit Magnesia das Ammoniak. Es waren, aufs Ganze berechnet, 0,02 g NH_3, das sind 10,51 Proc.

Bei einem zweiten Versuche unter gleichen Bedingungen, aber unter Zugabe von 3 g Kohle erhielt man nach 13 Stunden bei 20° 0,0628 g CO_2 = 12,7 Proc. und 0,0178 g NH_3 = 9,4 Proc. Hierbei war das überschüssige Chinon durch Ausäthern entfernt worden.

Methylenblau hat gegenüber der Dehydrierung von Aminosäuren als Wasserstoffacceptor so gut wie vollkommen versagt. Bei zahlreichen Versuchen, unter Anwendung von Palladiumschwarz wie auch von Kohle, mit verschiedenen Aminosäuren, wurden stets nur minimale Mengen von CO_2 beobachtet und die Bildung der Leukoverbindung war meist nicht zu erkennen.

Auch Thunberg[1]) hat bei seinen Dehydrierungsversuchen von Aminosäuren mit Zellgewebe und Methylenblau nur geringe Ausschläge erreicht, die deutlichsten noch mit der Glutaminsäure. Jedoch ist es hier nicht sicher, ob nicht die Kohlenstoffkette dehydriert wurde.

Wir können über das Versagen gerade dieses sonst so brauchbaren Wasserstoffacceptors keine befriedigende Erklärung geben. Es wäre zu untersuchen, ob der Farbstoff von Aminosäuren chemisch gebunden wird. Vielleicht spielen auch die Adsorptionsverhältnisse hier eine besonders ungünstige Rolle. Auch bei Versuchen in saurer Lösung, mit Kohle wie mit Palladiumschwarz, war kein Erfolg zu erzielen.

Nicht auszuschließen als Ursache ist die geringe Dehydrierungswärme der Aminosäuren (vgl. S. 208) in Verbindung mit der ebenfalls geringen Hydrierungsenergie des Farbstoffs, über die Meyerhof Angaben gemacht hat.

Zur Frage der hydrolytischen Desaminierung.

Die zuerst von Neubauer (1908) im Zellvorgang aufgeklärte Reaktion der „Desaminierung" der Aminosäuren, der Ersatz der NH_2-Gruppe durch OH, gekennzeichnet durch das Schema:

$$R\cdot CH(NH_2)\cdot COOH \longrightarrow R\cdot C(=NH)\cdot COOH \longrightarrow R\cdot CO\cdot COOH \longrightarrow R\cdot CHOH\cdot COOH$$

macht die direkte hydrolytische Ablösung der NH_2-Gruppe vom

[1]) Skand. Arch. 40, 120 (1920); vgl. auch Ahlgren, Act. med. skand. 18, 508 (1923).

Digitized by Google

Kohlenstoff — es sei denn bei den Amiden oder allgemein dem Typ —C(NH$_2$)=R — unwahrscheinlich. Die feste Haftung des basischen Stickstoffs am Kohlenstoff bildet vielmehr eine Grundregel der organischen Chemie. E. Baur[1]) glaubt nun aber, auf katalytischem Weg die Reaktion durchgeführt zu haben. Er erhitzt Glykokoll in wäßriger Lösung unter Luftausschluß und weist als Reaktionsprodukt Ammoniak nach. Die Isolierung der gleichzeitig zu erwartenden Glykolsäure erscheint nach den Angaben des Züricher Chemikers weniger sicher.

Wir haben uns durch Wiederholung des Versuches davon überzeugt, daß es sich hier nicht um eine direkte Hydrolyse handelt.

Als wir 0,5 g Glykokoll in 10 ccm Wasser mit 2,5 g aktiver Kohle, die vorher aus einer Stickstoffatmosphäre längere Zeit evakuiert war, 20 Stunden lang bei 38° unter reinem Stickstoff geschüttelt hatten, fanden wir auf die übliche Weise, daß 0,0053 g NH_3, daneben aber auch 0,0152 g CO_2 gebildet waren, das sind, auf das eingesetzte Glykokoll bezogen, 4,7 Proc. NH_3 und 5,2 Proc. CO_2. NH_3 und CO_2 stehen also im gleichen Verhältnis zueinander, wie es bei der katalytischen Autoxydation sich ergeben hat, und wir zweifeln nicht daran, daß Reste von der Kohle zurückgehaltener Luft auch bei den Versuchen von Baur die Bildung von Ammoniak verursacht haben.

Es sei noch erwähnt, daß vor kurzem Ahlgren[2]) die hydrolytische Desaminierung von Asparaginsäure zu Äpfelsäure mit Froschmuskulatur durchgeführt zu haben glaubt; der Nachweis der Äpfelsäure ist jedoch keineswegs erbracht. Wir können die Schlüsse, die der Autor aus seinen Versuchen zieht und auf die wir vielleicht später eingehen werden, nicht für stichhaltig erachten.

Zur Thermochemie des Aminosäure-Abbaus.

Aus den Verbrennungswärmen der beteiligten Stoffe berechnen sich für die Dehydrierungswärmen der Aminosäuren erheblich niedrigere Werte als für die der Alkohole und der gesättigten Kohlenstoffkette.[3]) Energetisch stellt also die erste Phase ihres Abbaus den wenigst ergiebigen Prozeß unter den gleichartigen Reaktionen der drei Gruppen Kohlehydrate, Fette und Eiweißkörper (bzw. Aminosäuren) dar.

[1]) Helv. 5, 825 (1922). [2]) C. r. Biol. 90, 1187 (1924).
[3]) Vgl. dazu Erg. d. Phys. 20, 515 (1922).

Digitized by Google

Aus der V.-W. von Glykokoll zu 235, des Alanins zu 388, der Asparaginsäure zu 387 Cal. errechnen sich folgende Wärmetönungen:

$$H_2C\cdot NH_2\cdot COOH \longrightarrow O{:}CH\cdot COOH + NH_3 + 17{,}4\ \text{Cal.}$$
$$H_3C\cdot HC\cdot NH_2\cdot COOH \longrightarrow H_3C\cdot CO\cdot COOH + NH_3 + 16{,}4\ \text{Cal.}$$
$$HOOC\cdot CH_2\cdot CHNH_2COOH \longrightarrow H_3C\cdot CH{:}O + NH_3 + 16{,}4\ \text{„}$$

V.-W. für Glyoxylsäure = 126 Cal., für NH_3 = 91,6 Cal.

Die calorimetrische Bestimmung reinen Brenztraubensäureäthylesters zu 605 Cal. hat in liebenswürdiger Weise Herr Kollege W. Roth-Braunschweig ausgeführt, dem wir auch hier bestens danken möchten. Es berechnet sich daraus der Wert für Brenztraubensäure zu 280 Cal. Die Reaktion der Decarboxylierung ist thermisch so gut wie neutral; die V.-W. von Acetaldehyd ist zu 279 Cal. angegeben. Es macht also keinen Unterschied, ob der Abbau der Aminosäure zum Aldehyd (+ CO_2) oder zur Ketosäure führt. Die thermisch neutrale Bindung der Carboxylgruppe geht auch aus der Gleichheit der molekularen V.-W. von Alanin und Asparaginsäure (388 und 387 Cal.) und aus der gleichen Beziehung von Äthylalkohol und Milchsäure (326 und 325,5 Cal.) hervor. Dagegen sind die V.-W. der einfachen Carbonsäuren kleiner, als die der dazu gehörigen Kohlenwasserstoffe.

Die Dehydrierung der Bernsteinsäure durch Dithioglykolsäure an Zellgewebe.

Anhangsweise berichten wir noch über die Anwendung dieses Wasserstoffacceptors für die von Thunberg zuerst mit Methylenblau erforschte biologische Grundreaktion. Gleichzeitig mit uns haben in einer im vorigen Jahr veröffentlichten Arbeit Abderhalden und Wertheimer das Cystin im gleichen Sinne für die Dehydrierung von Aldehyden und Acetessigsäure verwendet.[1]) Es handelt sich in unserem Fall um den Vorgang

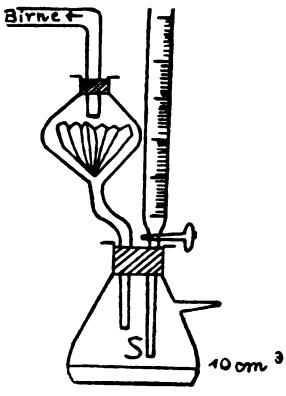
$$\begin{array}{l} HOOC\cdot CH_2 \\ | \\ HOOC\cdot CH_2 \end{array} + \begin{array}{l} S\cdot CH_2\cdot COOH \\ | \\ S\cdot CH_2\cdot COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} HOOC\cdot CH \\ \| \\ HOOC\cdot CH \end{array} + 2HS\cdot CH_2\cdot COOH.$$

Wir benutzten ganz frische, direkt nach der Schlachtung des Tieres entnommene Leber, die wir nach der Zerkleinerung in einer Fleischhackmaschine 3—4 Stunden lang in fließendem Wasser gründlich auswuschen. 50 g des ausgepreßten Leberbreis wurden mit je 1 g Bernsteinsäure und Dithioglykolsäure unter Zugabe von 20 ccm Wasser und einigen Tropfen Chloro-

[1]) Pf. A. 198, 415 (1923).

Digitized by Google

form in die Birne eingebracht, dann wurde der Gasraum mit reinem Stickstoff angefüllt und jetzt die verschlossene Birne geschüttelt und zwar in einem Versuch 4, in einem zweiten 7 Stunden. Temperatur 38°. Ein Kontrollversuch hatte ergeben, daß das völlig ausgewaschene Gewebe auch ohne Bernsteinsäure ein deutliches Reduktionsvermögen gegenüber dem Disulfid besitzt, eine Beobachtung, die Hopkins auch an dem von ihm entdeckten Glutathion gemacht hat. Um den Einfluß der Bernsteinsäure kennen zu lernen, lief daher ein genau gleich angesetzter Versuch ohne Bernsteinsäure neben dem eigentlichen Versuch her.



Da die durch Hydrierung entstehende Thioglykolsäure in der Lösung außerordentlich autoxydabel ist, wurde die titrimetrische Bestimmung mit Jod in Stickstoffatmosphäre ausgeführt, derart, daß die Reaktionslösung im geschlossenen System in eine Vorlage filtriert wurde, die direkt mit der Jodbürette verbunden war (vgl. Fig.). Die Vorlage *S* war auf 10 ccm durch einen Strich geeicht, so daß bei allen Bestimmungen die gleiche Raummenge titriert wurde. Der qualitative Nachweis der Mercaptanverbindung war in Vorversuchen durch die Nitroprussidprobe erhoben worden.

Zum Schluß wurde der Gewebebrei durch ein Leinentuch scharf abgepreßt und so wenigstens angenähert das Gesamtvolumen der Reaktionsflüssigkeit bestimmt. Die nachstehende Tabelle gibt den Umfang der Dehydrierung mit und ohne Bernsteinsäure, jeweils auf die gesamte Lösung umgerechnet, wieder.

Schüttel-dauer	Bernstein-säure	Leber (feucht)	Dithiogly-kolsäure	H_2O	$^n/_{10}$-Jod-lösung	$^n/_{10}$-Jod ohne Bernstein-säure
4 Std.	1 g	50 g	1 g	20 ccm	7 ccm	3 ccm
7 Std.	1 g	50 g	1 g	20 ccm	9,35 ccm	5,5 ccm
16 Std.	0,5 g (als Na-Salz)	30 g	0,7 g	20 ccm	6 ccm	1,15 ccm

(Geschlossen am 17. August 1924.)

Digitized by Google

Beiträge zur Kenntnis des Acetessiganilids;

von *C. Bülow* und *E. King*.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingelaufen am 10. Juli 1924.)

Bei der Einwirkung von *Sulfurylchlorid und Chlor auf Acetessiganilid* konnte beobachtet werden, daß eine stufenweise Substitution von H-Atomen der Methylengruppe und des Benzolkerns eintrat, und zwar zeigten sich erstere reaktionsfähiger als letztere.

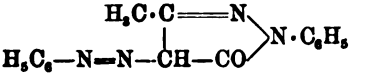
Zu 50 g Acetessiganilid, in 360 ccm absolutem Äther aufgeschlämmt, wurden unter Kühlen mit Eiswasser und Rühren 39 g SO_2Cl_2 getropft. Nach vollendeter Zugabe und weiterem $^1/_4$stündigem Rühren war ein dicker Brei von weißem *α-Cl-Acetessiganilid* entstanden. Abgenutscht und aus Alkohol umkrystallisiert, bildete es schöne weiße Nadeln vom Schmelzp. 137,5°. Ausbeute 75 Proc. Das eingetretene α-Chloratom zeigt eine bemerkenswerte Reaktionsfähigkeit.

Der neue Körper ist löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Ligroin; sehr leicht in Methylalkohol, $CHCl_3$, Aceton, konz. H_2SO_4; unlöslich in H_2O, verdünnten Säuren, Laugen, konz. HCl und in HNO_3.

0,1541 g Subst.: 0,3194 g CO_2, 0,0671 g H_2O. — 0,1271 Subst.: 7,5 ccm N (18°, 744 mm). — 0,2084 g Subst.: 0,1366 g AgCl.

$C_{10}H_{10}O_2NCl$	Ber.	C 56,73	H 4,76	N 6,62	Cl 16,37
	Gef.	„ 56,55	„ 4,87	„ 6,78	„ 16,25.

Seine *Konstitution* $CH_3 \cdot CO \cdot CHCl \cdot CO[NH \cdot C_6H_5]$ wurde bewiesen einerseits durch die Bildung eines „1-Phenyl-3-methyl-4-(phenyl-azo)-pyrazolons“ [1])



vom Schmelzp. 157°, welches schon von Buchka und Sprague[2]) und später von Knorr und Reuter[1]) auf anderem Wege erhalten wurde.

[1]) Über eine andersartige Formulierung vgl. C. Bülow, B. 51, 403 (1918).

[2]) B. 22, 2548 (1889).

Digitized by Google

3 g Cl-*Anilid* mit 4,5 g Phenylhydrazin in Eisessig kurz aufgekocht; gibt beim Erkalten 2,5 g roter Nadeln vom Schmelzp. 157°.

0,1363 g Subst.: 0,3452 g CO_2, 0,0635 g H_2O. — 0,1100 g Subst.: 19,6 ccm N (20,5°, 743 mm).

$C_{16}H_{14}N_4O$	Ber. C 69,03	H 5,07	N 20,14
	Gef. „ 69,09	„ 5,21	„ 20,26.

Andererseits lieferte die *Hydrolyse* des Chlorierungsprodukts mit Säuren und Alkalien Anilin, letzteres mittelst Essigsäureanhydrid als Acetanilid vom Schmelzp. 116° charakterisiert. *Ds eine Cl konnte also nur in die CH_3-Gruppe des Acetessigrestes eingetreten sein.*

Das *Einleiten von Bombenchlor* in eine ätherische Aufschlämmung von Acetessiganilid bis zur augenscheinlichen Sättigung erbrachte nach dem Abdampfen der letzten Ätherreste im Vakuum bei 100° ein dunkelbraun gefärbtes Öl, das zuerst keine Neigung zur Krystallbildung zeigte. In allen organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin, spielend leicht sich auflösend, lieferte es schließlich doch, in viel Benzin aufgenommen, eine äußerst spärliche Krystallisation: 5 Proc. Ausbeute eines *3fach chlorierten* Produktes vom Schmelzp. 63—64°: *α,α-Dichloracetessigsäure-(p-chloranilid)*, $CH_3 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot [NHC_6H_4Cl]$, dessen Konstitution in analoger Weise wie oben bewiesen wurde. Das aus ihm mit konz. HCl bei 160—170° abgespaltene *p-Cl-Anilin* wurde als *1-[p-Cl-Anilinazo]-2-naphthol* identifiziert.

0,1190 g Subst.: 0,1834 g CO_2, 0,0321 g H_2O. — 0,1324 g Subst.: 6,6 ccm N (21°, 732 mm). — 0,1688 g Subst.: 0,2597 g AgCl.

$C_{10}H_8O_2NCl_3$	Ber. C 42,80	H 2,88	N 4,99	Cl 37,93
	Gef. „ 42,05	„ 3,02	„ 5,57	„ 38,06.

Daß bei der erschöpfenden Chlorierung noch mehr Cl in den Benzolkern eintreten kann, zeigte die Hydrolyse des Öles und Analyse des *Gemisches* der aus den Cl-Anilinen zu erhaltenden β-Naphtholkupplungsprodukte. Der Cl-Gehalt lag 30 Proc. über dem für den Monochloranilinabkömmling berechneten. Andererseits konnte mit Phenylhydrazin immer nur dasselbe Pyrazolon vom Schmelzp. 157° bekommen werden, was für die Unangreifbarkeit der CH_3-Gruppe spricht, indessen erklärlich wird durch die neue Bülowsche Formel des Acetessigesters.

Um diese 3fach gechlorte Substanz möglichst rein zu erhalten, chlorierten wir mittelst 3 Mol SO_2Cl_2. Überraschenderweise war dabei jedoch wiederum ein nur äußerst schwer krystallisierender und zu reinigender Körper vom Schmelzpunkt etwa 46—47° zu erhalten, dessen Analysen und Umsetzungen

[1]) B. 27, 1169 (1894).

Digitized by Google

ihn als *α,α-Dichlor-acetessiganilid* erkennen ließen. Er ist außer in Ligroin in allen organischen Lösungsmitteln zerfließend leicht löslich.

0,1218 g Subst.: 0,2140 g CO_2, 0,0384 g H_2O. — 0,1057 g Subst.: 5,8 ccm N (20,5°, 739 mm). — 0,1454 g Subst.: 0,1709 AgCl.

$C_{10}H_9O_2NCl_2$	Ber. C 48,79	H 3,69	N 5,69	Cl 28,82.
	Gef. „ 47,93	„ 3,53	„ 6,20	„ 29,08.

Ganz im Gegensatz zu diesen höher chlorierten Abkömmlingen, die in Lösungen beim Stehenlassen leicht verharzen und recht schwer in analysenreiner Form zu erhalten sind, liegt in dem *α-Cl-Acetessiganilid* ein ausgezeichnet krystallisierender, beständiger und doch sehr reaktionsfähiger Körper vor.

Während Acetessiganilid mit H_2O bei 200° nach Meerwein[1]) sich vollständig in *Aceton*[2]), CO_2 und *Anilin* aufspaltet, erfolgte die *Hydrolyse des α-Cl-Acetessiganilids mit H_2O allein* weniger glatt. Erst Erhitzen *mit 1:5 verdünnter HCl* bei 120 bis 130° führte zum Ziel. Das *Anilin* wurde als *Acetylverbindung*, das CO_2 an dem großen Druck in der Bombe und das *Chloraceton* als *Dinitrophenylhydrazon* erkannt.[3])

0,1028 g Subst.: 0,1493 g CO_2, 0,0339 g H_2O. — 0,1221 g Subst.: 23,1 ccm N (18°, 718 mm). — 0,1743 g Subst.: 0,0831 g Cl.

$C_9H_9O_4N_4Cl$	Ber. C 39,63	H 3,32	N 20,60	Cl 13,01
	Gef. „ 39,62	„ 3,69	„ 20,97	„ 11,94.

Das den Knorrschen[4]) Produkten entsprechende *β-n-Butylamidocrotonsäureanilid* $CH_3 \cdot C(NHC_4H_9) = CH \cdot CO \cdot (NH \cdot C_6H_5)$ wurde dargestellt durch Lösen von 1 g Acetessiganilid mit 0,5 g *n-Butylamin* in sehr wenig Alkohol. Beim Verdünnen mit H_2O, Wiederauflösen des ausgefallenen Öles durch Erwärmen und langsames Erkalten krystallisierte die Substanz in weißen Nadeln. Aus Alkohol Schmelzp. 98°. Ausbeute 0,5 g.

0,1299 g Subst.: 0,3434 g CO_2, 0,1042 g H_2O. — 0,1323 g Subst.: 14,6 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{14}H_{20}ON_2$	Ber. C 72,37	H 8,68	N 12,06
	Gef. „ 72,10	„ 8,97	„ 12,28.

[1]) A. 398, 242 (1913).

[2]) Nachgewiesen nach Bülow mit dem Curtiusschen 2,4-Dinitrophenylhydrazin.

[3]) Bülow u. Seidel, A. 439, 48 (1924). [4]) B. 25, 775 (1892).

Digitized by Google

Mit H_2O gekocht spaltet der Körper leicht das angelagerte Amin ab; durch verdünnte HCl wird er völlig zerlegt in Amin und Acetessiganilid.

Versuche, mit großem Überschuß von *NH_3 und Aminen*, um aus dem *α-Cl-Acetessiganilid* entsprechende *di*-substituierte Verbindungen herzustellen, führten zu keinem einheitlichen Ergebnis. Bei Verwendung von 2 Mol der entsprechenden Reagenzien gelangt man zu den den Knorrschen Körpern analogen *Crotonsäurederivaten, ohne daß* — höchst bemerkenswert — *Einwirkung auf das Cl-Atom stattgefunden hätte*:

$$CH_3C(NH\cdot R)=CCl\cdot CO[NHC_6H_5]$$

α-Cl-β-Amidocrotonsäureanilid: 3 g Cl-Acetessiganilid werden in 6 ccm gesättigtem alkoholischen NH_3 kalt gelöst; nach kurzem Stehen dicke große Nadeln. Aus Alkohol quaderähnliche, schwach gelbgrüne Krystalle vom Schmelzp. 143°.

Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Ligroin, Äther; ferner in verdünnter HCl, aus der jedoch alsbald Cl-Acetessiganilid ausfällt.

0,1365 g Subst.: 0,2840 g CO_2, 0,0666 g H_2O. — 0,1270 g Subst.: 15,0 ccm N (13°, 727 mm). — 0,1625 g Subst.: 0,1094 g AgCl.

$C_{10}H_{11}ON_2Cl$	Ber. C 57,00	H 5,26	N 13,30	Cl 16,84
	Gef. „ 56,76	„ 5,46	„ 13,49	„ 16,66.

α-Cl-β-(Methylamido)crotonsäureanilid: 2 g Cl-Anilid werden in 2 g 33-proc. alkoholischen NH_2CH_3 und wenig warmem Weingeist gelöst. Nach einiger Zeit fallen 1,1 g farblose Blättchen aus. Aus Alkohol umkrystallisiert: farblose Nadeln vom Schmelzp. 96,5°.

Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Ligroin; aus HCl-Lösung fällt alsbald *Cl-Acetessiganilid*.

0,1257 g Subst.: 0,2713 g CO_2, 0,0677 g H_2O. — 0,1249 g Subst.: 14,1 ccm N (18,5°, 726 mm). — 0,1255 g Subst.: 0,0818 g AgCl.

$C_{11}H_{13}ON_2Cl$	Ber. C 58,79	H 5,83	N 12,46	Cl 15,79
	Gef. „ 58,88	„ 6,03	„ 12,63	„ 16,12.

α-Cl-β-(n-Butylamido)crotonsäureanilid: Ganz analog dem vorigen dargestellt; farblose Nädelchen vom Schmelzp. 65°.

Löslich in Alkohol, *Eisessig*, Benzol, Ligroin. Äußerst unbeständig!

0,1107 g Subst.: 10,6 ccm N (17,5°, 727 mm.)

$C_{14}H_{19}ON_2Cl$ Ber. N 10,51 Gef. N 10,76.

Während die Knorrschen und der obige *Cl-freie* Körper schon beim Kochen mit *H_2O* das NH_3 bzw. Amin wieder abgeben und durch verdünnte Säuren schnell in Base und Acet-

Digitized by Google

essiganilid zerlegt werden, tritt beim Kochen des *α-Cl-β-(Amido)-crotonsäureanilids* und der *β-Methylamidoverbindung* mit H_2O merkwürdigerweise *nicht die geringste Spur von Amingeruch* auf. Dagegen zerfällt das *Butylaminderivat* schon von selbst beim Aufbewahren. Das α-Cl-β-(Amido)crotonsäureanilid läßt sich *sogar aus Eisessig* unverändert umkrystallisieren, das Ammoniak und der Anilidrest werden jedoch durch *Phenylhydrazin* unter *Pyrazolonbildung* verdrängt. Verdünnte HCl spaltet aus allen diesen Verbindungen das Amin ab unter Rückbildung von α-Cl-Acetessiganilid. Für die relative Beständigkeit der Cl-haltigen Aminocrotonsäureanilide dürfte das α-ständige Halogen von Bedeutung sein.

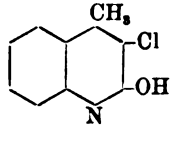
Ganz im Gegensatz zu der Reaktion der *aliphatischen* Amine mit α-Cl-Acetessiganilid, wurde unter Verwendung von *Anilin* beim Kochen in Alkohollösung ein beständiger Körper erhalten, der *Cl-frei* war. Seiner Analyse nach lag diesem Körper die Konstitution des *α,β-Di(phenyl-amino)-crotonsäure(anilids)* zugrunde (vgl. Conrad und Bischoff[1]).

3 g Cl-Anilid mit 3 g Anilin in wenig Alkohol $^1/_4$ Stunde gekocht; nach Erkalten schmutzige Krystallmassen, die mit Alkohol ausgezogen und durch Umkrystallisieren des Rückstandes aus viel Alkohol feine Nädelchen vom Schmelzp. 201 bis 202° lieferten.

Schwer löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin, sehr leicht in Eisessig, sich dabei teilweise zersetzend; unlöslich in Äther. Mit H_2O kurz aufgekocht: keine Anilinabspaltung.

0,0965 g Subst.: 0,2712 g CO_2, 0,0537 g H_2O. — 0,1072 g Subst.: 11,9 ccm N (17,5°, 726 mm).

$C_{22}H_{21}ON_3$	Ber.	C 76,93	H 6,17	N 12,24
	Gef.	„ 76,67	„ 6,23	„ 12,46.

α-Oxy-β-chlor-γ-methylchinolin: Entsprechend den Knorrschen Synthesen von Chinolinderivaten[2]) kann dem α-Cl-Acetessiganilid mit konz. H_2SO_4 ein H_2O entzogen und so unter Ringschluß das *α-Oxy-β-chlor-lepidin*  erhalten

[1]) A. **209**, 231 (1881).
[2]) B. **17**, 540 (1884); **A. 236**, 75 (1886).

Digitized by Google

werden: eine in weißen Nadeln vom Schmelzp. 276° krystallisierende Substanz, deren Cl außerordentlich fest verankert ist und deren CH_3-Gruppe mit Phthalsäureanhydrid unter den gleichen Bedingungen wie beim Lepidin[1]) nicht reagiert.

Löslich in Alkohol, Eisessig, Pyridin, konz. H_2SO_4, HCl, HNO_3 (aus der mineralsauren Lösung durch H_2O wieder fällbar), verdünntem Alkali (i. G. zu konz., in dem es unlöslich ist); schwer löslich in Benzol, Ligroin.

0,1268 g Subst.: 0,2876 g CO_2, 0,0517 g H_2O. — 0,1694 g Subst.: 0,1239 g AgCl. — 0,1269 g Subst.: 8,0 ccm N (19°, 739 mm).

$C_{10}H_8ONCl$	Ber.	C 62,02	H 4,17	N 7,24	Cl 18,32
	Gef.	„ 61,88	„ 4,57	„ 7,17	„ 18,10.

2-Oxy-3-chlor-4-methyl-5(?)-nitrochinolin: Beim Kochen einer Lösung von 2-Oxy-3-chlor-lepidin in konz. HNO_3 schieden sich alsbald gelbe Krystalle eines Mononitroprodukts aus, das aus Eisessig in rein weißen Nädelchen von einem Schmelzpunkt über 330° erhalten wurde. Die Nitrogruppe steht darin höchstwahrscheinlich in 5-Stellung[2]). Daß in diesem Falle keine 8-Nitroverbindung entstanden sein konnte, ergibt sich daraus, daß das 2-Oxy-3-chlor-4-methyl-8-chlor-chinolin bei 220,5° schmilzt, während das entsprechende aus obiger Nitroverbindung erhaltene Produkt bei etwa 295° schmolz. Auf den Versuch der Synthese des 5-Derivats wurde nicht eingegangen.

Der Nitrokörper wird gut von Eisessig, Nitrobenzol, Pyridin, schwer von Alkohol, Aceton, Methylalkohol, Benzol, Ligroin aufgenommen. Lösungen in konz. H_2SO_4, HCl, KOH sind gelb.

0,1117 g Subst.: 0,2050 g CO_2, 0,0288 g H_2O. — 0,1146 g Subst.: 12,2 ccm N (18,5°, 734 mm). — 0,1100 g Subst.: 0,0663 g AgCl.

$C_{10}H_7O_3N_2Cl$	Ber.	C 50,32	H 2,96	N 11,74	Cl 14,86
	Gef.	„ 50,07	„ 2,88	„ 12,04	„ 14,91.

Die *Kupplung von Diazoniumsalzen mit α-Cl-Acetessiganilid* führte *unter Abspaltung der CH_3.CO-Gruppe* zu Arylhydrazidchloriden der Form $C_6H_5NHN:C(Cl).CO.[NH.C_6H_5]$, wie entsprechende Ester von Favrel[3]), Bowack und Lapworth[4]) und Bülow und Neber[5]) dargestellt wurden.

Diese Körper waren fast alle mehr oder weniger stark gefärbt. In absolut reinem Zustand kommt ihnen jedoch sehr wahrscheinlich Farblosigkeit zu, wie beim α-Cl-Glyoxylsäure-o-chloranilid-2,4-dichlor-phenylhydrazon zu beobachten war. Dieses trat, auf zwei verschiedene Methoden dargestellt,

[1]) Eibner u. Lange, A. 315, 303 (1901).

[2]) Königs, B. 12, 448 (1879); Ad. Claus u. Th. Kramer, B. 18, 1244 (1885); Claus u. Setzer, J. pr. 53, 390 (1896).

[3]) C. 1902, II. 187. [4]) Soc. 87, 1854 (1905).

[5]) B. 45, 3732 (1912); 46, 2370 (1913); 49, 2179 (1916).

Digitized by Google

einmal in blendend weißen Fasern, das andere Mal in einer gelben Form auf. Beide Modifikationen schmolzen völlig gleich und auch die Mischprobe zeigte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Ebenso war das o-Toluidinprodukt nahezu farblos.

α-Cl-Glyoxylsäureanilid(phenylhydrazon): Zu 10 g *Cl-Acetessiganilid* und 12 g krystallisiertem Na-Acetat in 400 ccm Alkohol wurde bei etwa 2° eine *Diazolösung* aus 4,3 g Anilin, 15 ccm HCl und 4,2 g $NaNO_2$ getropft. Ergebnis: 80 Proc. Ausbeute an gelben Nädelchen vom Schmelzp. 161°.

Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Äther, Aceton, Chloroform, Methylalkohol; etwas schwerer in Ligroin; von konz. H_2SO_4 mit schwach gelbgrüner Farbe aufgenommen. Bülowsche Reaktion positiv. *Mit HNO_3 in Eisessig Diazospaltung.*

0,1101 g Subst.: 0,2474 g CO_2, 0,0457 g H_2O. — 0,1273 g Subst.: 17,3 ccm N (15,5°, 738 mm). — 0,1827 g Subst.: 0,0944 g AgCl.

$C_{14}H_{12}ON_2Cl$	Ber.	C 61,41	H 4,42	N 15,86	Cl 12,96
	Gef.	„ 61,30	„ 4,64	„ 15,61	„ 12,78.

Bemerkenswert ist die Reaktionsfähigkeit des Cl-Atoms in derartigen *Glyoxylsäurederivaten.*[1]) So führte die Einwirkung von NH_3 und Anilin auf obige Substanz zum *Hydrazidinderivat*:

1. *α-(Amido)-glyoxylsäureanilid(phenylhydrazon)*: 2 g Substanz lösten sich in 6 ccm alkoholischem NH_3 unter Zugabe von ganz wenig Alkohol und gelindem Erwärmen. Durch H_2O-Zusatz wurde das sich bildende NH_4Cl in Lösung gehalten und das Reaktionsprodukt ausgefällt. Letzteres krystallisiert sehr schlecht, indem es mit Vorliebe in *Gallertform* zum Vorschein kam. Die schließlich erhaltenen Cl-freien, blaß gelbgrünen Nadeln schmolzen bei etwa 152—154° und waren absolut nicht besser zu reinigen.

Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Aceton, Pyridin, Nitrobenzol; schwerer in Ligroin. Aus allen Lösungsmitteln kommt meist zuerst eine *steife Gallerte* zur Abscheidung.

0,1091 g Subst.: 0,2522 g CO_2, 0,0519 g H_2O. — 0,0992 g Subst.: 19,4 ccm N (15,5°, 736 mm).

$C_{14}H_{14}ON_4$	Ber.	C 66,11	H 5,55	N 22,04
	Gef.	„ 63,07	„ 5,32	„ 22,41.

Aus der alkoholischen Lösung des *Hydrazidins* fielen bei Zusatz von konz. HCl gelbe Blättchen eines *salzsauren Salzes* aus, das in einer H_2O-freien HCl-Atmosphäre getrocknet, bei etwa 213° schmolz; schon bei etwa

[1]) Vgl. Bülow u. Huss, B. 50, 1478 (1917).

Digitized by Google

150° begann teilweise Zersetzung. An der Luft ging rasch HCl verloren; starke Reduktionswirkung Au- und Ag-Salzen gegenüber.

0,1430 g Subst.: 0,0690 g AgCl.

$C_{14}H_{15}ON_4Cl$ Ber. Cl 12,20 Gef. Cl 11,94.

2. *α-(Anilino)-glyoxylsäureanilid-(phenylhydrazon)*: 1 g Substanz mit 4 g Anilin 2 Stunden auf dem Wasserbad verschmolzen, mit heißer verdünnter Essigsäure versetzt und erkaltet. Rückstand aus Alkohol 2 mal mit Tierkohle umgelöst; fleischfarbene Nädelchen vom Schmelzp. 171°.

Löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, Benzol, Ligroin, H_2SO_4, HCl, Bülowsche Reaktion positiv.

0,1294 g Subst.: 0,3435 g CO_2, 0,0651 g H_2O. — 0,1322 g Subst.: 20,2 ccm N (23°, 734 mm).

$C_{20}H_{18}ON_4$	Ber.	C 72,70	H 5,49	N 16,97
	Gef.	„ 72,42	„ 5,63	„ 17,02.

Läßt man *Cl_2 auf α-Cl-Glyoxylsäureanilid-(phenylhydrazon)* in alkoholischer Aufschlämmung bei 0° einwirken, so treten *2 Atome in den Kern des Hydrazonrestes* in *2,4-Stellung*, während eines, wenigstens der Hauptsache nach, in *2-Stellung* des Anilidrestes H substituiert. Der Beweis der Konstitution des so entstehenden farblosen

α-Cl-Glyoxylsäure-2-chloranilid-(2,4-dichlorphenylhydrazons) wurde geliefert durch reduktive Spaltung, wobei *2,4-Dichloranilin* entstand, das als 1-[2,4-Dichloranilin-azo]-2-naphthol identifiziert wurde. Ferner durch *die Synthese* nach dem Schema: Acetessig(2)chloranilid + 2,4-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid. Das Kupplungsprodukt lieferte, der Bowack-Lapworth-Bülow-Neberschen Cl-Spaltung[1]) unterworfen, das gesuchte Chlorierungsprodukt in gelben Fasern vom Schmelzp. 199,5° (Schmelzpunkt und der der Mischprobe mit der weißen Substanz stimmten überein).

Löslich in Benzol, Aceton, Pyridin, Nitrobenzol; schwerer in Ligroin, schwer in Alkohol und Eisessig. Von konz. H_2SO_4 aufgenommen: Bülowsche Reaktion negativ.

0,1111 g Subst.: 0,1808 g CO_2, 0,0248 g H_2O. — 0,1068 g Subst.: 10,9 ccm N (16,5°, 721 mm). — 0,1400 g Subst.: 0,2139 g AgCl.

$C_{14}H_9ON_3Cl_4$	Ber.	C 44,58	H 2,41	N 11,15	Cl 37,62
	Gef.	„ 44,40	„ 2,50	„ 11,42	„ 37,80.

An weiteren Kupplungsspaltprodukten des α-Cl-Acetessiganilids wurden dargestellt:

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

α-Cl-Glyoxylsäureanilid-(o-tolylhydrazon): Zu 2 g *Cl-Anilid* und 4 g Na-Acetat wurde bei 6° eine aus 1 g *o-Toluidin*, 4 ccm HCl und 0,7 g $NaNO_2$ bereitete *Diazolösung* getropft. Ergebnis aus Alkohol umkrystallisiert: 1 g schwach gelbstichiger Blättchen vom Schmelzp. 115°.

Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Ligroin, Äther; Bülowsche Reaktion positiv.

0,1315 g Subst.: 0,3013 g CO_2, 0,0609 g H_2O. — 0,1230 g Subst.: 16,2 ccm N (20°, 736 mm). — 0,1905 g Subst.: 0,0905 g AgCl.

$C_{15}H_{14}ON_2Cl$	Ber.	C 62,60	H 4,91	N 14,61	Cl 12,33
	Gef.	„ 62,51	„ 5,18	„ 14,86	„ 11,75.

α-Cl-Glyoxylsäureanilid-(p-tolylhydrazon): Analog dargestellt; aus Alkohol 1,4 g schwach gelb gefärbter Nädelchen vom Schmelzp. 175°.

Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Eisessig; konz. H_2SO_4 nimmt sie mit schwach gelbbrauner Farbe auf. Bülowsche Reaktion positiv.

0,1125 g Subst.: 0,2579 g CO_2, 0,0512 g H_2O. — 0,1186 g Subst.: 15,2 ccm N (18°, 735 mm). — 0,1502 g Subst.: 0,0767 g AgCl.

$C_{15}H_{14}ON_2Cl$	Ber.	C 62,60	H 4,91	N 14,61	Cl 12,33
	Gef.	„ 62,54	„ 5,09	„ 14,54	„ 12,63.

α-Cl-Glyoxylsäureanilid-(1,3,5-xylylhydrazon): 2 g Cl-Anilid + 4 g Na-Acetat in 150 ccm Alkohol gelöst, bei etwa 2° mit Diazolösung langsam gekuppelt, die aus 1,2 g 1,3,5-Xylidin, 4 ccm HCl und 0,7 g $NaNO_2$ hergestellt war. Ergebnis: 1,8 g ockergelbe Nädelchen, aus Alkohol Schmelzpunkt 135,5°.

Löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, Ligroin; in Benzol sehr leicht; konz. H_2SO_4 nimmt sie mit rötlichgelber Farbe auf; Bülowsche Reaktion positiv.

0,1140 g Subst.: 0,2670 g CO_2, 0,0569 g H_2O. — 0,1288 g Subst.: 16,5 ccm N (23,5°, 730 mm). — 0,2453 g Subst.: 0,1126 g AgCl.

$C_{16}H_{16}ON_2Cl$	Ber.	C 63,66	H 5,35	N 13,93	Cl 11,75
	Gef.	„ 63,89	„ 5,58	„ 14,17	„ 11,36.

α-Cl-Glyoxylsäureanilid-(1,3,4-xylylhydrazon): Derselbe Versuch mit 1,3,4-Xylidin. Die Diazoniumsalzlösung wurde bei Zimmertemperatur gekuppelt. Ergebnis: 1,8 g gelbe Nadeln, aus Alkohol Schmelzp. 138°.

Löslich in Alkohol, Eisessig, Ligroin; besonders leicht in Benzol, Äther, Aceton, Chloroform; in konz. H_2SO_4 mit rotgelber Farbe gelöst; Bülowsche Reaktion positiv.

0,1373 g Subst.: 0,3189 g CO_2, 0,0646 g H_2O. — 0,1032 g Subst.: 12,9 ccm N (17°, 732 mm). — 0,1679 g Subst.: 0,0790 g AgCl.

$C_{16}H_{16}ON_2Cl$	Ber.	C 63,66	H 5,35	N 13,93	Cl 11,75
	Gef.	„ 63,36	„ 5,27	„ 14,17	„ 11,64.

α-Cl-Glyoxylsäureanilid-(phenylhydrazon-o-carbonsäure): Bei 5° wurde zu 4 g Cl-Anilid und 5 g Na-Acetat in 150 ccm Alkohol eine Diazolösung getropft, die bereitet war aus 2,8 g Anthranilsäure, 6 ccm HCl und 1,4 g

Digitized by Google

$NaNO_2$. Ergebnis: 8 g gelbe Nädelchen, aus Alkohol Schmelzp. 216—217° (unter stürmischer Zersetzung).

Löslich in Alkohol, Eisessig, NaOH, H_2SO_4 unter Gelbfärbung; schwer in Benzol, Ligroin; wenig in Äther; Bülowsche Reaktion positiv.

0,1015 g Subst.: 0,2110 g CO_2, 0,0371 g H_2O. — 0,1198 g Subst.: 14,2 ccm N (16°, 728 mm). — 0,1811 g Subst.: 0,0797 g AgCl.

$C_{15}H_{12}O_3N_3Cl$	Ber.	C 56,69	H 3,81	N 13,23	Cl 11,16
	Gef.	„ 56,71	„ 4,09	„ 13,41	„ 10,89.

α-Cl-Glyoxylsäureanilid-(β-naphthylhydrazon): Eine Diazolösung aus 1,5 g β-Naphthylamin, 4 ccm HCl und 0,7 g $NaNO_2$ wurde zu 2 g Cl-Anilid und 4 g Na-Acetat in 150 ccm Alkohol bei etwa 2° getropft. Ergebnis nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Tierkohle: 0,75 g blaß braunroter Blättchen vom unscharfen Schmelzp. 183°.

Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, konz. H_2SO_4 unter Gelbfärbung; schwerer in Äther und Ligroin; Bülowsche Reaktion positiv.

0,1153 g Subst.: 0,2807 g CO_2, 0,0474 g H_2O. — 0,1039 g Subst. 12,4 ccm N (23°, 725 mm). — 0,1264 g Subst.: 0,0549 g AgCl.

$C_{18}H_{14}ON_3Cl$	Ber.	C 66,76	H 4,36	N 12,98	Cl 10,95
	Gef.	„ 66,42	„ 4,60	„ 13,13	„ 10,75.

α-Cl-Glyoxylsäureanilid-(α-naphthylhydrazon): Ganz im Gegensatz zu dem verhältnismäßig glatten Reaktionsverlauf bei der Kupplung der bisher angewandten Diazoniumchloride mit dem Cl-Anilid, geht diese mit dem α-Naphthalinabkömmling nicht so einfach und mit sehr schlechten Ausbeuten. Das häufig umkrystallisierte Produkt, das endlich schöne gelbe Nadeln darstellt, war nicht ganz rein zu bekommen.

Bei 3° wurden 2 g Cl-Anilid und 5 g Na-Acetat *in 250 ccm Eisessig* mit den dem vorigen Versuch entsprechenden Mengen α-Diazosalz zusammengelegt. Aus der gelbbraunen Ausscheidung waren nach 4 maligem Umlösen aus Eisessig mit Tierkohle hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 189—191° zu erhalten.

Löslich in Eisessig, Benzol, Nitrobenzol, Ligroin; schwerer in Alkohol, Äther; von konz. H_2SO_4 mit tief dunkelroter Farbe aufgenommen.

0,1036 g Subst.: 0,2537 g CO_2, 0,0446 g H_2O. — 0,1160 g Subst.: 12,6 ccm N (25,5°, 738 mm). — 0,1590 g Subst.: 0,0624 g AgCl.

$C_{18}H_{14}ON_3Cl$	Ber.	C 66,76	H 4,36	N 12,98	Cl 10,95
	Gef.	„ 66,81	„ 4,81	„ 12,06	„ 9,71.

Digitized by Google

Über Dipren, ein neues Terpen;

von *Ossian Aschan.*

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors.]

(Eingelaufen am 16. Juli 1924.)

Seit längerer Zeit weiß man, daß sich Isopren auch bei niederer Temperatur, wenn auch nur langsam, zu Kautschuk kondensiert, und zwar glaubte man, daß dabei überschüssiger Chlorwasserstoff[1]) bzw. das Licht[2]) mitwirke. Die in neuerer Zeit schon unter mäßigem Erwärmen relativ schnell ohne weiteres verlaufende technische Darstellung von Kautschuk läßt vermuten, daß die betreffende Polymerisation auch bei gewöhnlicher Temperatur, zwar erst während längerer Zeit[3]), aber ebenfalls ohne jeden Zusatz von kondensierten Mitteln, stattfinden würde. Jedenfalls dürfte der bei niederer Temperatur auftretende Kautschuk nicht eingehender untersucht worden sein.

Weiterhin lud eine andere Tatsache zur Untersuchung der bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden *Nebenprodukte* der Polymerisierung des Isoprens ein. Es wird zur Zeit angenommen, daß das dabei immer auftretende Terpen unter allen Umständen Dipenten sei.

Bouchardat[4]) hat schon vor etwa 50 Jahren angegeben, daß Isopren beim Erhitzen auf 280° Terpilen (gleich Diisopren, bzw. Cinen, Bezeichnungen, welche früher Dipenten bedeuteten) liefert. Tilden[5]) stellte dasselbe unter Anwendung des sowohl durch Erhitzen von Kautschuk wie von Dämpfen verschiedener Terpene erhaltenen Isoprens fest. Gleichfalls hatte Wallach[6]) nachgewiesen, daß das Tetrabromid des beim Erhitzen von Isopren auf 250—270° entstehenden Kohlenwasserstoff mit Dipententetrabromid iden-

[1]) Tilden, Soc. 45, 415 (1882).

[2]) Wallach, Diese Annalen 238, 88 (1887).

[3]) Zwar soll dies nach einer älteren Angabe von Mokiewsky (Z. Bl. 1899, I, 590) sogar schnell stattfinden. Da das von ihm angewandte Isopren „sehr unbeständig" gewesen sein soll, so ist diese Annahme noch unbewiesen.

[4]) C. r. 80, 1446 (1875); 87, 654 (1878); 89, 361, 1117 (1879); Bull. soc. chim. [2] 24, 112 (1882).

[5]) Soc. 45, 410 (1882).

[6]) A. 227, 293 (1885); B. 24, 1538, 1540 (1891).

Digitized by Google

tisch ist. Lebedew[1]) wandte die etwas niedere Temperatur von 150° an und teilte mit, daß dabei sowohl Dimere wie Polymere entstehen. Die Dimeren gehen unter 8,5 mm bei 43—44° bzw. 58—59,5°, also mit einem Unterschied von etwa 15°, über. Die letztgenannte Fraktion sott bei 760 mm bei 171—175° (d_0^0 = 0,860; d_0^{20} = 0,8454) und stellte nach ihm Dipenten dar. Die erste Fraktion ist meines Wissens nicht weiter untersucht worden; dem Siedepunkt nach würde sie wohl einen bicyclischen Terpenkohlenwasserstoff darstellen.

Das als Dipenten erkannte, aus Isopren erhaltene Terpen ist folglich in sämtlichen Fällen bei erhöhter, sogar sehr hoher Temperatur gewonnen, wobei in den extremen Fällen schon eine Dissoziaton bzw. eine darauf folgende Isomerisation nicht ausgeschlossen war, was mir schon vor etwa 10 Jahren klar wurde. Um dies sowie die Kautschukbildung bei gewöhnlicher Temperatur in obiger Hinsicht (ohne Licht-, Chlorwasserstoff- bzw. Lufteinwirkung usw.) später zu untersuchen, wurde im Jahre 1913 $^1/_4$ kg reines, aus l-Limonen (Carven) mittels der Isoprenlampe von Harries und Gottlob[2]) dargestelltes Isopren (die Konstanten im Versuchsteil) in eine sonst mit Kohlendioxyd gefüllte Glasflasche eingeschmolzen und, in einer Metallblechhülse, in einen völlig dunklen Schrank gestellt.

Erst nach etwa zehn Jahren wurde der Inhalt einer näheren Beobachtung unterzogen. Die Liquidität hatte dann recht erheblich abgenommen. Als sich der Inhalt während des vorigen Winters anscheinend nicht mehr verdickte, wurde die Flüssigkeit herausgenommen und näher untersucht.

Das Gemenge enthielt indes, nach dem Übertreiben des Isoprens auf dem Wasserbade und der übrigen flüchtigen Stoffe teils mit Wasserdampf, teils im Vakuum, nur etwa 10 Proc. eines ungefärbten, durchscheinenden kautschukähnlichen Rückstandes — worüber ich etwas später berichten werde. Der allergrößte Teil des Isoprens wurde zurückgewonnen. Außerdem wurde in einer Menge von etwa 5 Proc. ein unter 7 mm Druck bei 50—53°, unter gewöhnlichem Druck (769 mm) bei 171—174° mit deutlicher Konstanz bei 171—171,5 siedender, eigentümlich riechender Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung eines Terpens erhalten, worüber ich jetzt folgendes mitteilen möchte.

---

[1]) Z. 1918 I, 1003. [2]) A. 383, 228 (1911).

Digitized by Google

Über Natrium bei Luftdruck von neuem destilliert, gingen etwa $^3/_8$ bei 171—172° (wieder mit Konstanz bei 171—171,5°), etwa $^1/_8$ bei 172—174°, über. Beim zweiten Fraktionieren stieg der Siedepunkt etwas gegen das Ende der Destillation, wahrscheinlich weil sich der Körper z. T. isomerisierte bzw. kondensierte (s. u.). Die schließlich erhaltenen Hauptfraktionen gingen 1. bei 171—172° (4,2 g), 2. bei 173—173,5° (1,6 g) und 3. bei 175,5—178 (1,2 g) über; jedesmal blieb im Kolben eine gewisse Menge eines dicklichen Rückstandes. Nur diese kleinen Mengen lagen für Weiterführung der Untersuchung vor. Es gelang jedoch, das Terpen einigermaßen zu charakterisieren.

Die Dichtebestimmungen d^{20}_4 der drei Fraktionen weichen, mit ihren Zahlen: 1. 0,8535, 2. 0,8552 und 3. 0,8603, nicht erheblich voneinander ab und stimmten mit den Zahlen der monocyclischen Terpene leidlich überein. Der Unterschied ist erklärlich in Anbetracht der Tatsache, daß die Fraktionen auch bei gewöhnlicher Wärme eine Selbstkondensation (event. Oxydation an der Luft) erleiden, was damals unbekannt war, sowie daß die Dichtebestimmungen erst zwei Wochen nach der Destillation ausgeführt wurden. Die Siedepunkte sprechen auch für das Einreihen in die Terpengruppe mit zwei Doppelbindungen.

Die Zugehörigkeit hierher ließ sich auch chemisch nachweisen. Die drei Fraktionen ergaben, in Eisessig mit Chlorwasserstoff nach Wallach übersättigt, und beim Aufarbeiten in der Kälte die Fraktionen 1. und 2. mit guter, 3. mit etwas spärlicherer Ausbeute, dasselbe Dihydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$. Es krystallisiert aus heißem 60-proc. Alkohol in langen, derben, *glanzlosen Nadeln*, die konstant und scharf bei 51,5—52° schmelzen.

Durch diesen Befund wurde sicher ermittelt, daß *kein Dipenten in dem Produkt nachweisbar war, welches aus Isopren bei gewöhnlicher Temperatur und unter Abschluß von Licht- und Lufteinwirkung entstanden war.* Eine Mischprobe mit Dipentendihydrochlorid schmolz schon bei 25—26°. Das Dihydrochlorid des Dipentens, in ähnlicher Weise dargestellt, schmolz wie gewöhnlich bei 49—50° und stellte große, glänzende Blätter dar. Auch der Geruch zeigte sich völlig verschieden. Während dieses sehr schwach mentholartig riecht, hat das neue Dihydrochlorid einen kräftigen und ganz behaglichen Geruch nach Wacholderbeeröl.

Digitized by Google

Der nächstliegende Gedanke war, daß Terpinendihydrochlorid vorläge, welches denselben Schmelzp. 51—52° aufweist. Dafür würde der von Wallach[1]) ermittelte Umstand sprechen, daß es theoretisch drei (II, III u. IV auf S. 226) und tatsächlich zwei Terpinene gibt, von denen das β-Terpinen (IV) zwischen 173—174°, während das gewöhnliche α-Terpinen (II) bei etwa 174—175° (Mittel mehrerer Bestimmungen) siedet, und die γ-Verbindung (III) nicht isoliert, sondern durch ihr Glykol nachgewiesen worden ist. Da nämlich alle ein und dasselbe Dihydrochlorid vom Schmelzp. 51,5—52° geben müssen, so würde auch dieser Umstand mit mehreren der obigen Erfahrungen übereinstimmen. Auch das synthetisch erhaltene Carvestrendihydrochlorid zeigt den Schmelzp. 52°, diese Annahme schied aber aus, da unser Terpen die sehr charakteristische blaue Sylvestrenreaktion nicht zeigte.

Ich war vorläufig ziemlich überzeugt, daß Terpinene vorlagen. Da jedoch in der Literatur keine Angaben über die äußeren Eigenschaften und besonders die Krystallform des Terpinendihydrochlorids aufgefunden wurden, mußte ich mir dasselbe aus dem Sabinen darstellen, was wieder nach Wallach[2]) sehr leicht gelang. Das daraus erhaltene Hydrochlorid zeigte sich indes dem Dipentendihydrochlorid völlig ähnlich, indem es in großen glänzenden Blättern krystallisiert, für welche ich den Schmelzp. 51—52° feststellte. Mit diesem gemischt, fällt der Schmelzpunkt auf etwa 30°, und mit meinem neuen Dihydrochlorid, dem es in keiner Hinsicht, weder in Krystallform, Geruch, Glanz und Löslichkeitsverhältnissen gleicht, wurde auch eine beträchtliche Erniedrigung derselben Konstante auf 25—30° beobachtet. Gegen das Vorliegen des Terpinens spricht ferner das Verhalten unserer Fraktion 171—172° gegen Brom. Diese entspricht ihrem Siedep. nach ziemlich nahe dem des β-Terpinens und müßte folglich nach Wallach ein wohl charakterisiertes *Tetrabromid* vom Schmelzp. 154—155° geben. Beim Arbeiten nach jenen Angaben entstand aber nur ein öliges Produkt, daß nicht krystallisiert erhalten werden konnten. Auch das für Terpinen charakteristische *Nitrosit* entstand aus den Fraktionen 1 und 3 nicht.

---

[1]) Terpene und Campher. 2. Aufl., S. 459 (1914).
[2]) A. **350**, 165 (1907); B. **40**, 587 (1907).

Digitized by Google

Ferner spricht der *Geruch*, und zwar besonders der der beiden niedrigeren Fraktionen 1 und 2 vom Siedep. 171—172° bzw. 172—174°, worin das Terpen hauptsächtlich vorkommt, nicht für die Annahme, daß Terpinen und — beiläufig gesagt — Carvestren vorliegt. Während diese Terpene schwach citronenartig riechen, ist der Geruch dieser Fraktionen auch im verdünnten Zustande ganz eigenartig und erinnert etwas an ranziges rohes Olivenöl. Er ist unangenehm anhaftend und verbreitet sich schnell im Arbeitszimmer. Ich glaubte beim Verarbeiten des Rohproduktes anfangs, daß derselbe einem mitgebildeten und — weil er sich auch bei dem kautschukartigen Rückstand hartnäckig fühlbar machte — hochsiedenden Nebenprodukt entstamme. Es zeigte sich aber später, daß aus dem Isopren unter den beschriebenen Umständen außer diesem Nebenprodukt nur die Terpenfraktion vorhanden war. Von erheblichem Interesse erscheint aber die Tatsache, daß der Geruch der *dritten Fraktion* 175,5—178°, die erst bei der Fraktionierung und dabei vielleicht durch die wiederholte Temperaturerhöhung unter Umlagerung entsteht, nicht so deutlich hervortritt, sondern *mehr citronenartig ist oder an Dipenten erinnert.*

Es käme etwa noch *Stereoisomerie* in Betracht. Da aber in den bisher bekannten Fällen durch die auch bei meinen Versuchen angewandte allgemeine Methode von Wallach immer nur ein, und zwar das beständigste Dihydrochlorid[1]) entsteht bzw. isolierbar ist, so darf man annehmen, daß sich unser Dihydrochlorid, das sicher neu ist, von keinem bekannten monocyclischen Terpen herleitet. Dazu ist noch bezüglich den vorliegenden Fall zu erwähnen, daß die *cis*-Dipenten- und -Terpinendihydrochloride[2]) niedrig schmelzen.

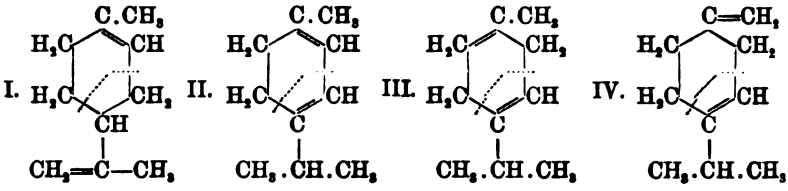
Ein Umstand spricht außerdem dafür, daß kein Terpen vom Terpinentypus vorliegt. Bei einem Versuche, eine Vorstellung darüber zu gewinnen, wie die beiden Isoprenmoleküle aneinander möglichst zwanglos sich anlagern könnten, findet man, daß dies in dem Falle des Terpinens nur sehr schwierig, d. h. unter unnatürlichem Platzwechsel im Vergleich z. B. mit der Bildung von Dipenten, stattfinden kann. In den Formeln I

[1]) Wie Wallach gezeigt hat, entsteht aus dem α- und β-Terpinen ein und dasselbe Dihydrochlorid vom Schmelzp. 51—52°.

[2]) Wallach, Terpene und Campher, 2. Aufl. S. 471 (1914).

Digitized by Google

bis IV, unter denen I. die Konstitution des Dipentens, II. III. und IV. die der drei Terpinene nach Wallach darstellen, wird dies durch die punktierten Linien zum Ausdruck gebracht:

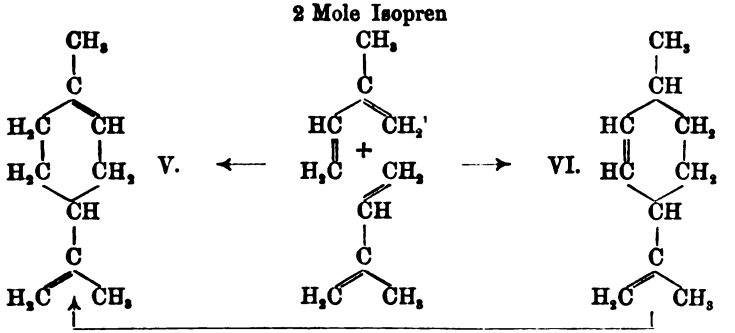


Aus der sehr plausiblen Annahme, daß im gegebenen Falle diejenige Kondensation am leichtesten zustande kommt, welche mit den kleinsten Strukturveränderungen in den einwirkenden Molekülen verbunden ist, läßt sich folgern, daß die Bildung der drei Terpinenstrukturen II, III und IV aus zwei Molen Isopren schwieriger erfolgen wird, als die des Dipentens. Die Dipentensynthese wäre also von vornherein eher zu erwarten, als die der Terpinene.

Dann erhebt sich aber die Frage: wenn dies der Fall und die Terpinene nicht entstehen, wie oben experimentell festgestellt wurde, warum entsteht kein Dipenten während des 10jährigen Stehens des Isoprens bei gewöhnlicher Temperatur? Eine auf Versuche begründete exakte Antwort läßt sich vorläufig nicht geben, besonders da die Konstitution des neuen Terpens noch unbekannt ist. Dieses müßte noch unbeständiger sein als das Dipenten, das nachweislich aus dem Isopren zwischen 150—270° entsteht und also bei diesem Temperaturintervall wenigstens vorübergehend beständig ist. Wenn die obige Vermutung bezüglich der relativen Schwierigkeit der Bildung der Terpinene richtig ist, lassen sich in Anlehnung an das Ostwaldsche Gesetz über den stufenweisen Verlauf chemischer Reaktionen folgende zwei Sätze bezüglich der Konstitution des neuen Terpens aufstellen; 1. Bei der Polymerisation zweier Isoprenmoleküle sollte vor der Dipentenbildung ein labileres Ringterpen auftreten. 2. Dem neuen Terpen kommt wahrscheinlich eine Atomanordnung zu, die bei weiterer Absättigung diejenige des Dipentens bevorzugt. — Diese hypothetischen Sätze lassen sich meiner Ansicht nach mit den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung sowie den eingangs erwähnten älteren Erfahrungen über die *direkte* Dipentenbildung aus Isopren bei starkem Erhitzen am besten vereinigen.

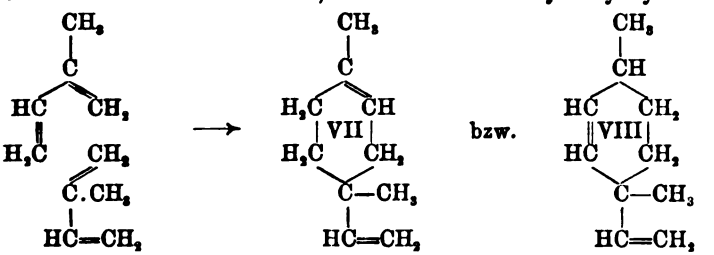
Digitized by Google

Unter obiger Annahme, daß gegebenenfalls derjenige Kondensationsgang des Isoprens am leichtesten erfolgt, der mit den kleinsten Strukturveränderungen innerhalb der beiden Isoprenmoleküle verbunden ist, kommt *die Auflösung von Äthylenbindungen am ehesten in Betracht.* Um den Ring eines monocyclischen Terpens mit einer Äthylenbindung im Kerne zu bilden, tritt je eine Doppelbildung der beiden Isoprenmoleküle unter Addition außer Funktion, während die andere unberührt bleibt. Falls nun die beiden obigen Sätze 1 und 2 richtig sind, so wären hierbei nur folgende zwei Möglichkeiten (V bzw. VI) zur Bildung eines in diesem Falle nach Satz 2 nötigen, einfach ungesättigten Sechsringes vorhanden[1]):



Formel V ist die des Dipentens, das bei erhöhter Temperatur aus Isopren entsteht; VI könnte dann die Konstitution des neuen Terpens darstellen. Es ist wahrscheinlich, daß ein derartiges Gebilde weniger stabil als Dipenten ist, indem seine cyclische Doppelbindung geneigt sein muß, in diejenige Lage

[1]) Ich ziehe nämlich eine zweite Möglichkeit der Kondensation zweier Isoprenmoleküle nicht in Betracht, wonach ein Dimethyl-vinyl-cyclohexen



(VII.) bzw. sein Isomere (VIII) entstehen würde, welche nicht in Dipenten unwandelbar sind.

Digitized by Google

zu wandern, die im Dipenten vorhanden ist. Die beobachtete Erhöhung des Siedepunktes, von 171—172° auf 175—178° bei erneuter Destillation könnte hierauf zurückgeführt werden; allerdings konnte bei der kleinen Menge das Entstehen des Dipentens nicht nachgewiesen werden; es zeigte sich nur, daß das aus der nach dem dritten Fraktionieren erhaltenen Fraktion 175—178° resultierende *flüssige* Dihydrochloridgemenge bedeutend größer war, als die aus den beiden niedrigeren Fraktionen. Auch scheint es plausibel, daß ein nach VI zusammengesetzter Körper zur Oxydation bzw. Kondensation leichter neigen wird, als das Dipenten.

Wie ersichtlich, steht unsere Annahme bezüglich der Konstitution des erhaltenen Terpens auf hypothetischem Boden. Zur Zeit ist es mir nicht möglich, exakte Beweise in der einen oder anderen Richtung zu erbringen. Indes wäre es nicht unmöglich, daß der Körper, wenn auch etwa in spärlicher Ausbeute, bei der technischen Darstellung des künstlichen Kautschuks, die auch bei recht mäßiger Temperatur erfolgt, entstehen würde, wodurch vielleicht weiteres Rohmaterial zur Verfügung gestellt werden könnte. Ich behalte mir diese Frage sowie die weitere Untersuchung des Terpens vor.

Immerhin liegt hier, soweit ich ersehen kann, ein neues Terpen vor.[1]) Bei seiner Benennung könnten mehrere Namen in Betracht kommen. Ich wähle die kurze Bezeichnung *Dipren*, die einerseits an seinen Ursprung und an seinen Begleiter, das eigentliche *Polypren*, den Kautschuk, erinnert, andererseits eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Namen Dipenten hat.

Versuchsteil.

1. Die Kondensation von Isopren bei Zimmerwärme und Bildung des Diprens.

250 g mit der Isoprenlampe von Harries und Gottlob aus Carven dargestelltes und fraktioniertes Isopren ($d_{15} = 0{,}6850$;

[1]) Das neue Terpen ist nicht etwa mit dem von Lebedew (vgl. Ch. Z. 1918, I, 1003) aus Isopren bei 150° außer Dipenten erhaltenen Terpen identisch. Dieses siedet unter 8,5 mm bei 43—44°, während das begleitende Dipenten den Siedep. 58—59,5 unter demselben Druck und 171—175° unter 760 mm Druck zeigte. Ich erhielt nur ein Terpen, das *in einem Vakuum von 7 mm bei 50—53° vollständig überging.* Andere Fraktionen wurden bei der Vakuumdestillation nicht beobachtet.

Digitized by Google

Refraktion 51° 45′) wurden unter den oben angegebenen Bedingungen 10 Jahre lang sich selbst überlassen. Nach dem Öffnen der Flasche, wobei ein schwacher Druck fühlbar war, wurden 237 g der dicken Flüssigkeit auf dem Wasserbade unter Anwendung eines mit Eis- und Kochsalz gekühlten Schlangenkühlers vorsichtig destilliert, bis nichts mehr überging. Das Destillat wog 180 g (76 Proc.). Der Kolben mit dem aufgeblähten, zähen, kautschukähnlichen Rückstand, der einen eigentümlichen, anhaftenden Geruch nach ranzigem, unreinem Olivenöl hatte, wurde zunächst ins kochende Wasserbad eingetaucht, mit Dampf destilliert, wobei 7,5 g eines Öles (*A*) überging, und dann im Ölbade im Vakuum vorsichtig erhitzt. Nachdem die Feuchtigkeit entfernt worden, gingen bei 7 mm Druck bis 80° 7 g einer öligen Flüssigkeit (*B*) über, worauf das Thermometer nicht mehr stieg, ein Zeichen, daß nichts Flüchtiges mehr in dem zähen, kautschukähnlichen Rückstand (23 g = 10 Proc.) vorhanden war. *B* destillierte unter 7 mm Druck vollständig bei 50—53° über, was auf das Vorhandensein von Terpenen hinwies. *A* ergab, bei gewöhnlichem Druck fraktioniert, zwei Vorläufe bei 35—80° (0,8 g: Isopren) und 80—100° (0,1 g), worauf die rückständige Hauptmenge mit dem vakuum-destillierten *B*-Produkt vereinigt und, um weitere Verluste zu vermeiden, bei gewöhnlichem Druck (über Natrium) fraktioniert wurde. Dabei gingen bei 170—173° 6,9 g, davon die Hauptmenge bei 171—171,5° über; die zweite Fraktion (3,2 g) sott bei 173—175,5°. Bei erneuter Destillation entstanden folgende Hauptfraktionen, nämlich 1. 171—172° 4,2 g, 2. 173—173,5° 1,6 g und 3. 175,5—178° 1,2 g. Jedesmal blieb im Kolben ein nicht unerheblicher Rückstand zurück. Für die Dichte d^{20}_4 dieser Fraktionen wurden die Zahlen 0,8535, 0,8552 bzw. 0,8603 erhalten. Die Hauptfraktion 171—171,5° wurde analysiert.

0,1906 g Subst.: 0,6180 CO_2, 0,2001 H_2O.

$C_{10}H_{16}$	Ber. C 88,24	H 11,76
	Gef. „ 88,43	„ 11,66.

2. *Verhalten des Diprens.*

Die Behandlung der drei Fraktionen mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure ergab keine blaue Sylvestrenreaktion. Carvestren, dessen Dihydrochlorid bei 52,5° schmilzt

Digitized by Google

und diesem Schmelzpunkt nach mit dem vorliegenden Terpen identisch gewesen sein könnte, lag also nicht vor.

Die Nitrositprobe nach Wallach[1]). Aus der Fraktion 1. 171—172° entstand während mehrtägigem Stehen unter Kühlung eine zähe in Petroläther unlösliche Masse, woraus keine Nitrositkrystalle isoliert werden konnten. Auch die Fraktion 3. (175—178°) verhielt sich ähnlich. Wegen der Unlöslichkeit dieser Abscheidungen in Petroläther wäre es kaum möglich, daß in Gegenwart von Terpinen in den Fraktionen dessen charakteristisches Nitrosit nicht aufgetreten wäre.

Das Dihydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$. Als die Fraktion 1), mit dem gleichen Volumen absoluten Äthers verdünnt, mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt wurde, entstand ein öliges, chlorhaltiges Produkt, das noch ungesättigt war, und wahrscheinlich ein Monohydrochlorid darstellte. Als dieses in wenig Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Salzsäure gelöst und feuchter Chlorwasserstoff eingeleitet wurde, bis die Flüssigkeit auch nach 24 Stunden stark rauchte, entstand das Dihydrochlorid. Auf Zusatz von Wasser fiel ein schweres Öl aus, dessen Ätherlösung mit 1-proc. Sodalösung und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Calciumchlorid schließlich im Vakuum von Ather befreit wurde. Der Rückstand erstarrte bei −4°, und die Krystalle wurden bei Winterkälte auf abgekühltem Porzellan von wenig öligen Nebenprodukten befreit. Beim Krystallisieren aus 60-proc. Alkohol erhielt man ausschließlich lange, derbe, glanzlose Nadeln, die oft schräggestellt baumartig zusammengewachsen sind. Erneutes Umkrystallisieren ergab den Schmelzp. 51,5—52°.

0,0876 g Subst.: 0,1207 g AgCl.

$C_{10}H_{18}Cl_2$ Ber Cl 33,97 Gef. Cl 34,09.

Eine Mischprobe des Dihydrochlorids mit frisch dargestelltem, in großen glänzenden Blättern krystallisierten, bei 49—50° schmelzenden Dipentendihydrochlorid[2]) aus Carven schmolz schon bei 25—26°.

---

[1]) Diese Annalen **239**, 36 (1887).

[2]) Als ein Teil des Dipentendihydrochlorids mit dem wäßrigen Sprit, woraus es auskrystallisiert war, stehen blieb, wurde es nach einigen Wochen verflüssigt. Außer einer chlorhaltigen Substanz ist in dem Produkt, dem Geruch nach, Terpineol, vielleicht auch Terpin vorhanden, was mitgeteilt werden mag, da ich keine Angabe darüber in der Literatur gefunden habe.

Digitized by Google

Zur Feststellung, daß kein Terpinendihydrochlorid in dem erhaltenen neuen Dihydrochlorid vorlag, wurde jenes von Sabinen (Siedep. 162—166°) aus *Ol. Sabinae* wie oben dargestellt. Das Produkt war in Alkohol viel schwerer löslich und krystallisierte aus 96-proc. Sprit in schönen glänzenden Blättern, die bei 51,5—52° schmolzen. Ein Mischprobe mit dem Diprendihydrochlorid sinterte von 28° an und war erst bei 42° völlig geschmolzen. Eine gleiche Probe mit Dipentendihydrochlorid zeigte den unscharfen Schmelzpunkt von 25—28°, welche Feststellung auch einiges Interesse beansprucht.

Die beiden anderen Fraktionen 1. (172—174°) und 2. (175,5—178°) lieferten auch das obige Dihydrochlorid des Diprens in Form langer, glanzloser, bei 51,5—52° schmelzender Nadeln; auch die Mischproben mit Dipenten- und Terpinendihydrochlorid sinterten bzw. schmolzen unter 30°. Die Menge des Dihydrochlorids aus der Fraktion 3. war jedoch viel kleiner, und das aus der Mutterlauge sich Ausscheidende blieb ölig, während bei der Fraktion 1. und 2. dieselben langen Nadeln aus der Mutterlauge erhalten wurden wie die zuerst abgeschiedenen. Folglich lag in der Fraktion 3. irgendein anderes Terpen vor, ob Dipenten, wie wir oben vermutet haben, konnte bei den unzureichenden Mengen nicht festgestellt werden.

Der Geruch des Diprendihydrochlorids ist angenehm und kräftig und ähnelt dem vom Wacholderöl, ist aber dem der Dihydrochloride des Dipentens und Terpinens unähnlich, die weniger ausgeprägt sind.

Tetrabromid. Da das β-Terpinen mit Brom ein festes, bei 155—156° schmelzendes Tetrabromid gibt (Wallach[1]), wurde noch versucht, aus der Fraktion 2., welche ungefähr den Siedepunkt von diesem Terpinen zeigen dürfte, ein Bromadditionsprodukt nach der von dem genannten Forscher angewandten Methode darzustellen. Ein Teil wurde einem Gemenge von 4 Teile absolutem Alkohol und 3 Teilen absolutem Äther zugefügt, und unter Abkühlung auf −10° das nötige Brom sehr vorsichtig unter Schütteln eingeführt. Kein Niederschlag entstand, obwohl 4 Atome zugeführt wurden. Beim Verdampfen der Flüssigkeit blieb ein schweres, zähflüssiges Öl zurück, das gegen Permanganat beständig war. Das Produkt konnte jedoch in keiner Weise krystallisiert erhalten werden. Wahrscheinlich hatte sich ein Gemisch von mehreren Stereoisomeren gebildet.

Liegt in dem Dipren „das einfachste Kautschuk-Molekül" vor, nach welchem während längerer Zeit gefahndet wurde? Diese Frage stellte sich wegen der genetischen Beziehungen dieses Terpens zum Isopren bzw. Kautschuk selbstredend ein, und die

[1]) Diese Annalen, **362**, 290 (1908).

Digitized by Google

leicht eintretende Verdickung besonders der beiden ersten Diprenfraktionen schien im voraus für ihre Entscheidung in positiver Richtung zu sprechen.

Die Untersuchung hat indes keinen triftigen Grund für die Annahme gegeben. Die verdickten Produkte der drei Fraktionen lösten sich nämlich in Alkohol leicht auf, während der Kautschuk darin unlöslich ist.

Zur Kenntnis des Reaktionsverlaufes bei Substitutionsvorgängen;

von *K. Fries* und *H. Engel.*

[Aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.]

(Eingelaufen am 24. Juli 1924.)

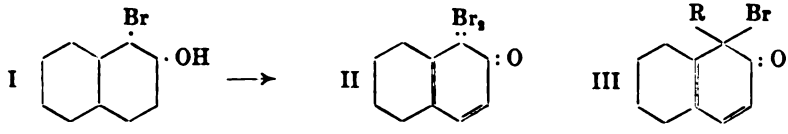
Die Einwirkung von *Brom* auf Abkömmlinge des Naphthols-2 mit besetzter 1-Stellung führt zu Bromsubstitutionsprodukten, in denen das Halogen die 6-Stellung einnimmt. Zwischendurch entstehen aber Verbindungen, die sich vom *Naphthalin-dihydrid-1,2* ableiten. Wenn sie der Beobachtung bisher entgangen sind, trotzdem solche Bromierungen häufig ausgeführt wurden, so findet dies seine Erklärung dadurch, daß es üblich ist, die mit Brom versetzten Lösungen des Naphthols vor der Aufarbeitung einige Zeit sich selbst zu überlassen, weil ihre rötlichgelbe Farbe den Anschein erweckt, das Halogen werde nur langsam verbraucht.

In Wahrheit wird das Brom augenblicklich aufgenommen, und wenn man die Lösungen nach der Bromierung sofort in Eiswasser gießt, so erhält man in allen Fällen Reaktionsprodukte von harzartiger Beschaffenheit, die zur Hauptsache in Alkalilaugen unlöslich sind und nur kleine Mengen des zu erwartenden gebromten Naphthols einschließen. Zu einheitlichen, gut krystallisierenden, alkaliunlöslichen Verbindungen führt die Bromierung, wenn dafür Sorge getragen wird, den während

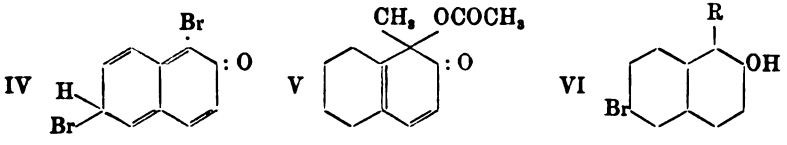
Digitized by Google

der Bromzugabe entstehenden Bromwasserstoff zu binden, was z. B. durch Zugabe von Natriumacetat erreicht wird.

In den alkaliunlöslichen Bromierungsprodukten liegen Abkömmlinge des *Oxo-2-naphthalin-dihydrids-1,2* vor.[1]) Aus *Brom-1-naphthol-2* (I) entsteht das *Dibrom-1,1-oxo-2-naphthalindihydrid-1,2* (II), aus *Methyl-* und *Äthyl-1-naphthol-2* das *Methyl-* bzw. *Äthyl-1-brom-1-oxo-2-naphthalindihydrid-1,2* (III, R = CH_3 bzw. C_2H_5):



Daß in diesen Verbindungen das bei der Bromierung eingetretene Halogenatom wirklich die 1-Stellung einnimmt und nicht die 6-Stellung (IV) — was wir, wegen der nachher beschriebenen, leicht erfolgenden Umwandlung in Brom-6-Substitutionsprodukte zunächst anzunehmen geneigt waren — folgt daraus, daß die aus *Methyl-1-naphthol-2* entstehende Verbindung bei der Umsetzung mit Silberacetat leicht in die Acetylverbindung des *Methyl-1-oxy-1-oxo-2-naphthalin-dihydrids-1,2* (V)[2]) übergeht.



Die „Ketobromide" II und III sind gelbe, gegen verdünnte Laugen ganz beständige, gut krystallisierende Verbindungen, die durch Reduktion leicht in die Naphthol-Derivate zurückverwandelt werden, aus denen sie gewonnen sind. Sie haben nur ein kurzes Dasein. Auch die reinsten Präparate beginnen nach wenigen Tagen sich dunkel zu färben, und sobald das geschieht, tritt rasch weitere Zersetzung ein; es hinterbleibt eine nach Naphthol riechende, schwarze, pechartige Masse. Im direkten Sonnenlicht erfolgt diese Umwandlung im Verlauf weniger Stunden. Werden die Bromide an einer Stelle etwas

[1]) Zincke, der ähnliche Verbindungen vielfach beschrieben hat, nennt sie kurz „*Ketobromide*".

[2]) B. 39, 447 (1906).

Digitized by Google

über den Schmelzpunkt erhitzt, so tritt dort Violettfärbung und kurz hinterher eine explosionsartige Zersetzung der ganzen Masse ein, wobei Ströme von Bromwasserstoff entweichen.[1])

Die interessanteste Reaktion der Brom-oxo-verbindungen (II und III) ist aber ihre Umwandlung in die Substitutionsprodukte vom Typus VI (R = Br, CH_3, C_2H_5), die in Eisessiglösung unter dem Einfluß von Brom- oder Chlorwasserstoff sich leicht und vollständig abspielt und zwar um so rascher, je konzentrierter die Lösung an Halogenwasserstoffen ist. Danach läßt es sich verstehen, weshalb die hydroaromatischen Bromierungsprodukte der Beobachtung entgehen, wenn mit der Aufarbeitung der Bromierungslösung gewartet wird.

Es ist bemerkenswert, daß von den drei Brom-oxo-derivaten des Naphthalin-dihydrids (II und III, R = CH_3 und C_2H_5) die Äthylverbindung am raschesten die Umwandlung in ein Substitutionsprodukt, in diesem Falle das *Brom-6-äthyl-1-naphthol-2* (VI, R = C_2H_5) erleidet.

Wir waren ursprünglich der Meinung, daß es sich bei dem Übergang der durch Bromierung entstehenden hydroaromatischen Verbindungen in rein aromatische Substitutionsprodukte, unter dem Einfluß von Bromwasserstoff, um Vorgänge handle, die so zu deuten seien, daß durch Anlagerung von Bromwasserstoff in 5,6-Stellung zunächst Abkömmlinge eines Naphthalintetrahydrids gebildet werden, die das Halogenatom bereits in der 6-Stellung, wo man es am Ende findet, enthalten, und daß diese hernach Bromwasserstoff in anderem Sinne wieder abspalten.

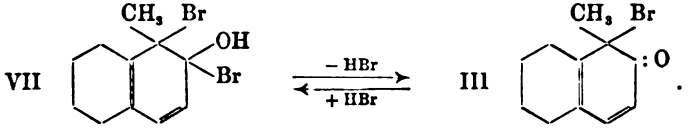
Wäre das richtig, so müßte die Einwirkung von *Chlor*wasserstoff auf die Ketobromide (II und III) zu Naphthol-Derivaten führen, die in 6-Stellung ein Chloratom enthalten. Das ist aber nicht der Fall. Wie groß man auch die Konzentration des Chlorwasserstoffs wählt, es bilden sich stets nur die in 6-Stellung durch Brom substituierten Verbindungen. Für die Deutung der hier betrachteten Vorgänge ist diese Beobachtung von besonderem Wert, macht sie es doch zur Gewißheit, daß das bei der Bildung der Substitutionsprodukte die 6-Stellung einnehmende Brom sich ursprünglich in der 1-Stellung befand. Es handelt sich also um einen sich *innerhalb des Moleküls* vollziehenden *Platzwechsel zweier Atome*, wobei die

[1]) Mit der Untersuchung der eigenartigen, tief violett gefärbten Reaktionsprodukte ist Hr. Riese im hiesigen Institut beschäftigt.

Digitized by Google

treibende Kraft, wie in vielen ähnlichen Fällen, in dem Bestreben des Moleküls zu suchen ist, aus dem hydroaromatischen Zustand in den stabileren rein aromatischen überzugehen.

Auffällig bleibt es dann aber, weshalb diese Umlagerung sich nur unter dem Einfluß der Halogenwasserstoffsäuren vollzieht, dagegen nicht beim Erwärmen für sich oder in Lösung, auch nicht unter dem Einfluß von Alkalien, obwohl man gerade dabei die Umwandlung in ein Naphthol-Derivat am ehesten erwarten sollte. Die Erklärung hierfür scheint uns aber nahe zu liegen. Es besteht wohl kein Zweifel, daß die Oxobromide II und III bereits sekundäre Produkte der Bromierung sind. Ihnen voraus gehen *Additionsprodukte von Brom an die Doppelbindung in der 1,2-Stellung.* Die Bildung des *Methyl-1-brom-1-oxo-2-naphthalin-dihydrids-1,2* (III) z. B. wird über ein Zwischenprodukt (VII) vor sich gehen:



Nimmt man nun an, daß die Verbindungen VII und III sich mit Bromwasserstoff in einem beweglichen Gleichgewicht befinden und daß der intramolekulare Platzwechsel des in der 1-Stellung befindlichen Halogens mit dem in 6-Stellung haftenden Wasserstoff von der Verbindung VII aus stattfindet und nicht von III direkt, so werden alle von uns gemachten Beobachtungen verständlich. Man begreift es, warum die Verbindung III und die beiden andern „Keto-bromide" nur unter dem Einfluß von Halogenwasserstoffen die Umwandlung in Substitutionsprodukte erleiden. Auch ist an Hand der Formeln leicht einzusehen, weshalb hierbei mit Chlorwasserstoff nur reine Brom-Substitutionsprodukte entstehen können und keine durch Chlor substituierten Derivate.

Noch eine weitere Beobachtung wird nun klar, die sich nicht verstehen ließe, wenn es richtig wäre, daß der Platztausch zwischen dem Brom und Wasserstoff in 1- und 6-Stellung bei den Verbindungen vom Typus III erfolgt, daß diese also unter allen Umständen als Zwischenprodukte bei dem Substitutionsvorgang auftreten. Fügt man z. B. zu einer Lösung von *Methyl-1-naphthol-2* in *Eisessig* soviel Brom, wie zur Substitution eines

Digitized by Google

Wasserstoffatoms erforderlich ist, und versetzt man andererseits eine gleich konzentrierte Lösung von *Methyl-1-brom-1-oxo-2-naphthalindihydrid-1,2* (III, R = CH_3) mit Bromwasserstoff, so müßte unter der oben gemachten Voraussetzung die Bildung des *Brom-6-methyl-1-naphthols-2* (VI, R = Br), die in beiden Fällen erfolgt, im zweiten rascher vor sich gehen als im ersten. Gerade das Gegenteil ist aber richtig. Wohl läßt sich, durch Erhöhung der Konzentration des Bromwasserstoffs, die Geschwindigkeit, mit der sich die Oxoverbindung in das Halogensubstitutionsprodukt umlagert, wesentlich steigern, sie bleibt aber stets hinter der zurück, die man bei der Bildung von *Brom-methyl-naphthol* aus *Methyl-naphthol* durch unmittelbare Bromierung beobachtet. So ist es auch bei den anderen, hier betrachteten Beispielen. Den Grund hierfür hat man wohl darin zu suchen, daß die Addition von Halogenwasserstoff an die Carbonylgruppe der Ketobromide, also die Rückbildung der Verbindungen vom Typus VII aus denen vom Typus III, ein langsam verlaufender Vorgang ist. Er geht aber offenbar der Bildung der in 6-Stellung bromierten, rein aromatischen Reaktionsprodukte voraus.

Bei der Bromierung in Eisessiglösung können übrigens die schließlich entstehenden Brom-Substitutionsprodukte vom Typus VI unter dem Einfluß des gebildeten Bromwasserstoffs eine weitere Veränderung erleiden. Das wurde zuerst bei Versuchen beobachtet, die der Gewinnung des *Brom-6-methyl-1-naphthols-2* galten. Unter vielen, anscheinend gleichwertig angestellten, führte einer nicht zu dem gewünschten Substitutionsprodukt, sondern zu einem in verdünnter Natronlauge sich nur sehr schwer lösenden Stoff, der sich, wie wir später fanden, aus *Brom-6-methyl-1-naphthol-2* unter dem Einfluß von Bromwasserstoff-Eisessig bildet. Es liegt eine „Doppelverbindung" dieses Brom-methyl-naphthols (Schmelzp. 129°) mit seiner *Acetylverbindung* (Schmelzp. 90°) vor. Eine andere „Mischbarkeit" als die im molekularen Verhältnis ist nicht vorhanden.

Die homogenen, gut ausgebildeten prismatischen Krystalle schmelzen scharf bei 119° und zeigen, wenn man sie mit einer der Komponenten mischt, starke Schmelzpunktserniedrigung.

Brom-6-äthyl-1-naphthol-2 wird durch eine konzentrierte Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur in seine Acetylverbindung umgewandelt. Auch beim *Äthyl-1-naphthol-2* vollzieht sich dieser Vorgang ziemlich leicht. Schwerer tritt er bei dem *Methyl-1-naphthol-2* und noch langsamer bei dem *Naphthol-2* selbst ein. In allen angeführten Fällen konnte er nicht mehr beobachtet werden, wenn Bromwasserstoff durch Chlorwasserstoff ersetzt wurde.

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

1. Reihe des β-Naphthols.

Dibrom-1,1-oxo-2-naphthalindihydrid-1,2 (II).

11,15 g reines *Brom-1-naphthol-2* ($^1/_{20}$ Mol) wurden zusammen mit 13,6 g krystallisiertem Natriumacetat in 110 ccm Eisessig gelöst. Nach dem Erkalten läßt man unter Wasserkühlung und Rühren 2,55 ccm reines Brom hinzutropfen. Das Halogen wird sehr schnell aufgenommen. Gießt man nun die klare, goldgelbe Lösung sofort in Eiswasser, so scheidet sich das Reaktionsprodukt als Öl ab, das aber bald fest und krystallinisch wird. Dies geschieht um so eher, je reiner die Ausgangsmaterialien sind. Auf der Nutsche wird das Ketobromid gründlich mit Wasser und hernach mit etwas Alkohol ausgewaschen, dann wird es schnell auf Ton getrocknet und aus Benzin (50—100°) umkrystallisiert. Mit einiger Vorsicht läßt sich auch das feuchte Reaktionsprodukt zur Krystallisation aus käuflichem Benzin verwenden. Gelbe Blättchen; Schmelzp. 70°. Ausbeute 80 Proc. Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Eisessig, mäßig in Benzin.

0,1645 g Subst.: 0,2044 g AgBr.

$C_{10}H_6OBr_2$ Ber. Br 52,94 Gef. Br 52,88

Von wäßrigen Laugen wird das Ketobromid nicht gelöst. Es ist nur wenige Stunden haltbar. Im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur langsam, am Licht und beim Erwärmen rasch braun werdend, wandelt es sich schließlich in eine schwarze, pechartige Masse um.

Die *Reduktion* des Ketobromids führt zum *Brom-1-naphthol-2* zurück. Man reduziert bei gewöhnlicher Temperatur, indem man zur Eisessiglösung Zinkstaub und einige Tropfen rauchende Salzsäure gibt. Nach wenigen Minuten ist die goldgelbe Lösung farblos. Vom Zinkstaub wird abfiltriert, mit Wasser gefällt und aus Benzin umkrystallisiert. Nadeln vom Schmelzp. 84° (Mischschmelzp. 84°).

Die Umwandlung der Substanz in das isomere Dibrom-1,6-naphthol-2 (VI) läßt sich sowohl mit Bromwasserstoff als auch mit Chlorwasserstoff bewirken.

1. 1 Tl. des Ketochlorids wird durch Schütteln mit 10 Tln. bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoff gesättigtem

Digitized by Google

Eisessig in einem gut schließenden Gefäß in Lösung gebracht. Nach 4 Stunden saugt man den ausgeschiedenen Krystallbrei ab und krystallisiert aus Benzin um. Farblose, alkalilösliche Nadeln, die wie das *Dibrom-1,6-naphthol-2* bei 106° schmelzen. Mischschmelzp. 106°. Die Acetylverbindung hat den dem [Dibrom-1,6-naphthyl-2]-acetat zukommenden Schmelzp. 125°. Mischschmelzp. 125°. Aus der Eisessigmutterlauge erhält man durch Fällen mit Wasser und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzin noch einen weiteren Teil *Dibrom-1,6-naphthol-2.* Ausbeute 90 Proc.

Verwendet man eine Bromwasserstoff-Eisessiglösung, deren Konzentration nur $^1/_{10}$ der vorher verwandten beträgt, so nimmt die Umwandlung in das Dibrom-naphthol viel mehr Zeit in Anspruch. Nach einer Woche hatten sich 10 Proc. krystallisiert ausgeschieden und aus der Lösung ließen sich 50 Proc. des reinen, alkalilöslichen Naphtholderivates herausholen.

Wird die Konzentration des Bromwasserstoffs weiter herabgesetzt (auf $^1/_{50}$), so ist nach 8 Tagen keine Reaktion zu bemerken.

2. Mit Chlorwasserstoff verläuft die Umlagerung wesentlich langsamer als mit Bromwasserstoff. Das Endergebnis, auch bezüglich der Ausbeute, ist aber dasselbe.

Die Versuche wurden in der gleichen Weise wie die unter 1. beschriebenen ausgeführt. Bei Anwendung einer mit Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Eisessiglösung konnte man nach 4 Stunden die Bildung erheblicher Mengen einer alkalilöslichen Verbindung nachweisen. Bis die letzten Spuren des alkaliunlöslichen Ketobromids verschwunden waren, gingen aber 10 Tage hin. Der in schönen Krystallen ausgeschiedene Teil betrug 70 Proc. und der aus der Mutterlauge gewonnene und gereinigte 20 Proc. des zu erwartenden *Dibrom-1,6-naphthols-2.*

Es lag das reine Dibromderivat vor, eine gemischte Chlorbromverbindung war nicht beigemengt (Ber. Br 52,94, Gef. Br 52,77).

Wird die Konzentration des Chlorwasserstoffs $^1/_{10}$ so groß gewählt, wie in dem vorigen Beispiel, so findet innerhalb 10 Tagen keine merkliche Reaktion statt.

Tribrom-1,1,6-oxo-2-naphthalindihydrid-1,2.

Bei der Darstellung dieses Ketobromides verfährt man genau so, wie bei der des oben beschriebenen *Dibrom-oxo-naphthalindihydrids* (II), nur geht man vom *Dibrom-1,6-naphthol-2* aus. Auf 10 g ($^1/_{10}$ Mol) kommen 9 g krystallisiertes Natriumacetat und 1,7 ccm reines Brom. Zur Reinigung wird das Reaktionsprodukt aus Benzin umkrystallisiert. Gelbe, prismatische Kry-

Digitized by Google

stalle vom Schmelzp. 115°. Ausbeute 80 Proc. In Benzol, Äther und Chloroform leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol und Eisessig, mäßig in Benzin. Gegen wäßrige Laugen beständig.

0,2930 g Subst.: 0,4330 g AgBr.

$C_{10}H_5OBr_3$ Ber. Br 62,95 Gef. Br 62,89

Durch *Reduktion* des Ketobromides mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält man in vorzüglicher Ausbeute das *Dibrom-1,6-naphthol-2* zurück.

Gegen Bromwasserstoff–Eisessig ist die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur beständig.

2. Reihe des Methyl-1-naphthols-2.

Methyl-1-brom-1-oxo-2-naphthalindihydrid-1,2 (IV, $R = CH_3$).

Die Lösung von 15,8 g ($^1/_{10}$ Mol) reinem, aus Benzin umkrystallisiertem *Methyl-1-naphthol-2* und 27 g reinem kryst. Natriumacetat in 150 ccm Eisessig wird unter Eiskühlung allmählich mit 5,1 ccm reinem Brom versetzt und die goldgelbe Lösung wie beschrieben (S. 237) aufgearbeitet. Lange prismatische, gelbe Krystalle. Schmelzp. 80°. Ausbeute 80—85 Proc. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, weniger leicht in Alkohol und Eisessig, mäßig in Benzin.

0,1590 g Subst.: 0,1258 g AgBr.

$C_{11}H_9OBr$ Ber. Br 33,73 Gef. Br 33,67

Gelegentlich kommt es vor, daß sich das Ketobromid beim Umkrystallisieren aus Benzin etwas zersetzt. Neben den gelben Krystallen scheidet sich dann ein zähes, harzartiges Produkt ab, das sich aber durch etwas Alkohol entfernen läßt.

Gegen verdünnte Laugen ist die Verbindung ganz beständig. Reduziert man sie in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Zinkstaub und Salzsäure, so geht sie restlos in *Methyl-1-naphthol-2* über.

Das Ketobromid hält sich selten länger als 24 Stunden. Meist geht es in viel kürzerer Zeit in eine schwarze, harzartige Masse über, aus der man mit Leichtbenzin *Brom-6-methyl-1-naphthol-2* in beträchtlichen Mengen herausholen kann, das offenbar unter dem Einfluß frei gewordenen Bromwasserstoffs entstanden ist. Über die Zersetzung vgl. auch S. 233.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Ketobromid. Die zunächst tiefgrüne Lösung entwickelt Bromwasserstoff und nimmt eine rotbraune Farbe an. Auf Wasserzusatz fällt jetzt nichts mehr aus.

Digitized by Google

Methyl-1-acetoxy-1-oxo-2-naphthalindihydrid-1,2 (V).

Eine Mischung von 1 Tl. des vorher beschriebenen Ketobromids mit 1 Tl. Silberacetat und 10 Tln. Eisessig erwärmt man unter Schütteln 10 Minuten auf dem Wasserbade, kocht schließlich noch 10 Minuten und filtriert. Das mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt erstarrt nach einiger Zeit. Es wird mit siedendem Hexan ausgezogen und die Lösung mit Tierkohle gekocht. Das Reaktionsprodukt krystallisiert in schneeweißen, prismatischen Krystallen. Schmelzp. 130°. Mischschmelzpunkt mit der Acetylverbindung des Methyl-1-naphthochinols-1, 2 (V)[1]) 130°.

Umwandlung von Verbindung III ($R = CH_3$) in das isomere *Methyl-1-brom-6-naphthol-2* (VI).

Wie wir schon in der Einleitung erwähnten, geht die Umwandlung glatt von statten. Ist die Konzentration des Bromwasserstoffs groß, so bildet sich in sekundärer Reaktion die nachher beschriebene Doppelverbindung des Methyl-brom-naphthols mit seiner Acetylverbindung. Sie schmilzt bei 119°.

1. Darstellung wie auf S. 237 für die analoge Reaktion beschrieben; 1 Teil HBr-Eisessig wird mit 10 Tln. Eisessig verdünnt. Reaktionsdauer 15 Stunden. Die Substanz wird aus Benzin, unter Zugabe von Tierkohle, umkrystallisiert. Sie ist alkalilöslich. Schmelzp. 129°; ebenso Mischschmelzpunkt mit *Methyl-1-brom-6-naphthol-2.* Ausbeute 80 Proc.

Verfährt man wie vorher, verwendet jedoch nur die konz. Lösung von HBr-Eisessig, so ist die Umwandlung in 4 Stunden fertig. Es ist dem Reaktionsprodukt aber schon die alkaliunlösliche Verbindung vom Schmelzp. 119° (vgl. S. 236) beigemischt. Bei einem Versuch, der nach 2 Tagen aufgearbeitet wurde, war sie zu 95 Proc. der Th. entstanden. Der größere Teil hatte sich krystallinisch abgeschieden, der Rest wurde aus der Mutterlauge mit Wasser gefällt und aus Benzin umkrystallisiert.

Wieder bei einem anderen Versuch fanden wir bei einer Probenahme, daß nach 6 Tagen zur Hauptsache das alkalilösliche Naphtholderivat entstanden war; die Lösung war vollkommen klar. Eine halbe Stunde danach erstarrte sie zu einem Krystallbrei; es hatte sich nun auf einmal die alkaliunlösliche Verbindung vom Schmelzp. 119° gebildet. Nach 3 Wochen war diese fast ganz verschwunden, und aus der Lösung wurde reines Brom-

[1]) B. 39, 446 (1906); 41, 2618 (1908).

Digitized by Google

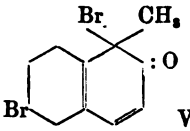
methyl-naphthol gefällt. Wahrscheinlich spielen kleine Veränderungen der Temperatur und der Bromwasserstoffkonzentration bei der Entstehung und dem Verschwinden der eigenartigen Verbindung vom Schmelzp. 119° eine Rolle.

2. Bei der Verwendung von Chlorwasserstoff zur Umwandlung wurde die Verbindung vom Schmelzp. 119° niemals beobachtet. Die Versuchsanordnung entsprach der oben beschriebenen. Wurde eine gesättigte Lösung von Chlorwasserstoff–Eisessig benutzt, so war das Reaktionsprodukt nach 2 Tagen alkalilöslich. 50 Proc. reines Brommethyl-naphthol hatten sich krystallinisch abgeschieden, 30 Proc. wurden aus der Mutterlauge gewonnen. Schmelzp. 129°, Mischschmelzp. 129° (Gef. Br. 33,57, Ber. Br 33,73). Schmelzpunkt der Acetylverbindung 90°. Hieraus geht hervor, daß die reine Bromverbindung vorliegt. Ein Chlorsubstitutionsprodukt ist nicht beigemengt.

Verwendet man eine verdünnte Chlorwasserstoff–Eisessiglösung (1 Tl. gesättigte Lösung, 10 Tle. Eisessig), so dauert es 6 Wochen, bis sich die Umwandlung restlos vollzogen hat.

Nimmt man die Konzentration der Halogenwasserstoffsäuren noch wesentlich kleiner, so tritt die Umlagerung in bemerkbarem Maße nicht mehr ein.

Methyl-1-dibrom-1,6-oxo-naphthalinhydrid-1, 2.



VIII,

11,85 g *Brom-6-methyl-1-naphthol-2* ($^1/_{10}$ Mol) werden in Eisessiglösung, in Gegenwart von 18,6 g krystallisiertem Natriumacetat, mit 2,55 ccm Brom versetzt und die Reaktionsflüssigkeit in der schon mehrfach beschriebenen Weise aufgearbeitet. Aus Benzin scheidet sich das Ketobromid in gelben, prismatischen Krystallen aus. Löslichkeitsverhältnisse und chemisches Verhalten sind ähnlich wie bei der im Kerne nicht bromierten, analogen Verbindung. Die Beständigkeit ist aber wesentlich größer.

0,2000 g Subst.: 0,2380 g AgBr.

$C_{11}H_8OBr_2$ Ber. Br 50,61 Gef. Br 50,64

Gegen Eisessig–Bromwasserstoff ist die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur beständig.

Einwirkung von Bromwasserstoff–Eisessig auf Methyl-1-brom-6-naphthol-2 (VI).

Läßt man eine Lösung von *Methyl-1-brom-6-naphthol-2* in 10 Tln. mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig zwei Tage stehen, so hat sich ein Krystallbrei abgeschieden, den man absaugt. Die Krystalle, häufig sternförmig gelagerte, gut aus-

Digitized by Google

gebildete Prismen (aus Benzin), schmelzen bei 119°. Den aus der Mutterlauge mit Wasser fällbaren Niederschlag wäscht man auf dem Filter mit stark verdünnter, kalter Natronlauge einmal aus und krystallisiert ihn aus Benzin um. Man erhält so einen weiteren Teil der Verbindung vom Schmelzp. 119°. Ausbeute 85 Proc. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und Eisessig, aus denen sie sich aber zur Not umkrystallisieren läßt, mäßig in Benzin. Löst man in Alkohol und gibt wenig verdünnte Natronlauge tropfenweise hinzu, bis auf Wasserzusatz keine Fällung mehr eintritt, so wird durch Säuren reines Methyl-brom-naphthol (VI) abgeschieden. In der Mutterlauge ist Essigsäure nachweisbar.

0,1676 g Subst.: 0,3408 g CO_2, 0,0640 g H_2O. — 0,1343 g Subst.: 0,0971 g AgBr.

$C_{11}H_9BrO$, $C_{13}H_{11}BrO_2$	Ber. C 55,82	H 3,91	Br 30,97
	Gef. „ 55,48	„ 4,27	„ 30,77

Nachdem die analytischen Ergebnisse sicher erkennen ließen, daß das Reaktionsprodukt sich aus je einem Molekül Brommethyl-naphthol und seiner Acetylverbindung aufbaut, haben wir es auch so dargestellt, daß wir die beiden Komponenten in molekularem Verhältnis in Eisessiglösung zusammen gaben.

Man sollte annehmen, daß durch Behandeln der gepulverten Krystalle mit verdünnter Natronlauge eine Trennung der „Doppelverbindung" in ihre Komponenten möglich sei. Das ist aber nicht der Fall. Was unlöslich zurückbleibt, ist die reine Verbindung vom Schmelzp. 119°. Mischt man sie mit einer ihrer Komponenten, so sinkt der Schmelzpunkt bedeutend. In Lösung ist sie in die beiden Teile zerfallen, aus denen sie sich aufbaut.

0,2210 g Subst.: in 11,63 g Benzol, 0,385° Erniedrigung.

$\frac{C_{11}H_9BrO + C_{13}H_{11}BrO_2}{2}$ Ber. M = 258 Gef. M = 252

Eine Trennung durch fraktionierte Krystallisation ist uns mit keinem Lösungsmittel gelungen.

3. Reihe des Äthylnaphthols-2.

Dieses Naphtholderivat wurde durch Reduktion des *Aceto-1-naphthols-2* nach der Methode von Clemmensen gewonnen.

Digitized by Google

Die Acetoverbindung bereiteten wir nach der Vorschrift von Fries und Frellstedt[1]) unter wesentlicher Ausbeuteerhöhung wie folgt:

Das mit Wasser gut ausgewaschene Umlagerungsprodukt des β-Naphthylacetats wird in heißer verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit Tierkohle versetzt, filtriert und das Filtrat dann mit starker elektrolytischer Natronlauge versetzt. Es scheidet sich das gelbe Natriumsalz des Acetonaphthols aus. Nach 12-stündigem Stehen saugt man es ab. Man benutzt dabei eine Nutsche, deren Boden mit einer 1 cm hohen Schicht von Asbestbrei bedeckt ist. Aus dem scharf abgesaugten Natriumsalz wird mit Salzsäure das *Aceto-1-naphthol-2* frei gemacht. So erhält man es als bräunlich gefärbtes, bald erstarrendes Öl. Es ist so rein, daß man es unmittelbar zur Reduktion verwenden kann. Ausbeute 65 Proc.

Äthyl-1-naphthol-2.

Zur Reduktion nach Clemmensen wurden auf 1 Teil des Ketons[2]) 4 Teile amalgamiertes Zink verwandt; Salzsäure 1:1. Es wurde mit kleiner Flamme nicht ganz zum Sieden erwärmt. Ab und zu werden kleine Mengen konz. Salzsäure zugefügt. Die Reaktion dauert 3 Tage.

Das gebildete rotbraune Öl gießt man vom Zink ab und treibt das Äthylnaphthol mit Wasserdampf über, was etwa 2 Tage in Anspruch nimmt. Zur Reinigung wird es aus Benzin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Weiße Nadeln, Schmelzpunkt 105°, Ausbeute 40 Proc.

In Eisessig, Benzol, Äther und Chloroform leicht, in Benzin mäßig, in Wasser ziemlich schwer löslich. Von verdünnter Natronlauge wird es leicht aufgenommen, von Sodalösung kaum.

0,1436 g Subst.: 0,4410 g CO_2, 0,0951 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O$	Ber. C 83,65	H 7,03
	Gef. „ 83,75	„ 7,31.

Wie das *Methyl-1-naphthol-2*, so ist auch die Äthylverbindung an der Luft unbeständig. Die rein weiße Farbe macht einer schmutzig-grauen Platz und es bilden sich Öltröpfchen.

Acetylverbindung. Aus Alkohol Nadeln vom Schmelzp. 53°.

Äthyl-1-brom-6-naphthol-2.

8,6 g Äthyl-naphthol, in 80 ccm Eisessig gelöst, werden mit 2,55 ccm Brom versetzt. Nach 12 Stunden fällt man das Reaktionsprodukt mit Wasser und reinigt es durch Umkrystallisieren aus Benzin. Lange, weiße, glänzende

[1]) B. 54, 711 (1921).

[2]) Die besten Ausbeuten erzielten wir, wenn nicht mehr als 5 g zu dem einzelnen Ansatz verwandt wurden.

Digitized by Google

Nadeln. Schmelzp. 109°. Ausbeute 90 Proc. Die Löslichkeitsverhältnisse ähneln denen der bromfreien Verbindung.

0,1578 g Subst.: 0,1178 g AgBr.

$C_{12}H_{11}OBr$ Ber. Br 31,83 Gef. Br 31,77.

Acetylverbindung. Aus Benzin weiße Blättchen. Schmelzp. 138°. Es ist auffällig, daß der Schmelzp. 29° höher liegt als der des freien Brom-äthyl-naphthols. Bei den bromfreien Verbindungen ist es umgekehrt, die Acetylverbindung schmilzt um 53° tiefer.

0,0870 g Subst.: 0,0560 g AgBr.

$C_{14}H_{13}O_2Br$ Ber. Br 27,27 Gef. Br 27,17.

Äthyl-1-brom-1-oxo-2-naphthalin-dihydrid-1-2 (III, R = C_2H_5).

Man bromiert wie in dem vorhergehendem Beispiel, nur sind in dem Eisessig vorher 13,6 g krystallisiertes Natriumacetat gelöst.

Aus Benzin krystallisiert das alkaliunlösliche Reaktionsprodukt in derben, gelben, prismatischen Krystallen. Schmelzpunkt 71°.

0,1844 g Subst.: 0,1388 g AgBr.

$C_{12}H_{11}OBr$ Ber. Br 31,83 Gef. 32,03.

Eigenschaften und Verhalten wie bei der oben beschriebenen, analogen Methylverbindung.

Die Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessiglösung führt zum *Äthyl-1-naphthol-2* zurück.

Umlagerung. Sie geht bei diesem Beispiel besonders leicht vor sich, sowohl mit Brom- als auch mit Chlorwasserstoff.

1. Mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig ist die Umlagerung in 3 Stunden fertig. Ausbeute an Äthyl-brom-naphthol (Schmelzp. 109°) 90 Proc.

Bleibt die Lösung 2 Tage stehen, so scheiden sich Krystalle ab, die alkaliunlöslich sind und bei 138° schmelzen. Auch aus der Mutterlauge läßt sich neben dem Brom-äthyl-naphthol noch ein kleiner Teil dieser Verbindung gewinnen. Es liegt die Acetylverbindung des Brom-äthyl-naphthols vor. Mischschmelzp. 138°. Ausbeute 50 Proc. Acetylverbindung und 25 Proc. des freien Naphthols.

Wählt man die Konzentration der Bromwasserstoff-Eisessiglösung nur $^1/_{10}$ so groß, so dauert es etwa 2 Tage, bis die Umwandlung ganz zu Ende ist. Die Acetylverbindung ist diesmal nicht beigemengt.

2. Mit einer verdünnten Lösung von Chlorwasserstoff-Eisessig (1 Teil gesättigte Lösung und 10 Teile Eisessig) ist nach 2 Tagen das Ketobromid in den Naphtholabkömmling verwandelt. Schmelzp. u. Mischschmelzp. 103°.

Digitized by Google

(Ber. Br 31,83, Gef. Br 31,5). Ein Chlorsubstitutionsprodukt ist hiernach nicht beigemengt.

Äthyl-1-dibrom-1,6-oxo-2-naphthalindihydrid-1,2.

Die Gewinnung erfolgte genau so wie die der oben beschriebenen, in 6-Stellung nicht bromierten, analogen Verbindung (III). Auch die Eigenschaften sind ganz ähnliche.

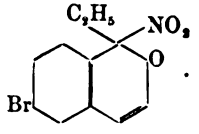
Krystallisiert aus Benzin in gelben, derben Prismen. Schmelzp. 103°.

0,1610 g Subst.: 0,1830 g AgBr.

$C_{12}H_{10}OBr_2$ Ber. Br 48,44 Gef. Br 48,37.

Wird durch Zinkstaub und Salzsäure in Eisessiglösung zum Äthyl-1-brom-6-naphthol-2 reduziert.

Äthyl-1-brom-6-naphthochinitrol-1,2



Eine Lösung von 1 Teil *Äthyl-1-brom-6-naphthol-2* in 30 Teilen Äther wird unter Eiskühlung mit 3 Teilen Natriumnitrit und 5 Teilen Eisessig versetzt. Man läßt 36 Stunden im Eisschrank stehen, verdünnt mit Wasser, hebt die obere Schicht ab, wäscht sie mehrmals mit Wasser und verdunstet schließlich den Äther. Der Rückstand wird beim Verreiben mit wenig Eisessig oder Benzin krystallinisch. Zur Reinigung krystallisiert man aus Benzol-Benzin unter Zugabe von Tierkohle um. Weiße Nadeln. Schmelzp. 112°. In Natronlauge unlöslich. Ausbeute 60 Proc.

0,1195 g Subst.: 5 ccm N (17°, 761 mm). — 0,1008 g Subst.: 0,0640 g AgBr.

$C_{12}H_{10}O_3NBr$	Ber. N 4,73	Br 26,99
	Gef. „ 4,92	„ 27,02.

Beim Erhitzen für sich und in Lösung tritt Zersetzung unter Abgabe von Stickoxyden ein.

Digitized by Google

Über Tripyrrylmethane;

(2. Mitteilung.[1])

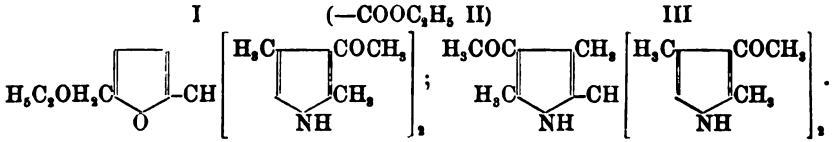
von *H. Fischer* und *M. Heyse*.

[Aus d. Org.-chemischen Laboratorium d. Technischen Hochschule München.

(Eingelaufen am 25. Juli 1924.)

Ein Tripyrrylmethan ist zuerst von Piloty[2]) synthetisch erhalten worden durch Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol; Piloty hat aber die erhaltene Verbindung als Dipyrrylcarbinol angesehen und erst in einer Arbeit mit H. Ammann[1]) ist erkannt worden, daß der Pilotysche Körper Krystallflüssigkeit enthält; damals wurde durch die Spaltung in Dipyrrylmethen und freies Pyrrol der Beweis geliefert, daß in Wirklichkeit ein Tripyrrylmethan vorliegt. Die Aufklärung dieser Verhältnisse wurde durch die vorliegende Arbeit erheblich gefördert und erleichtert. Diese bezweckte, Tripyrrylmethane aus den Pyrrolaldehyden und trisubstituierten Pyrrolen zu synthetisieren, eine Aufgabe, die nach Überwindung einiger Schwierigkeiten auch gelungen ist.

Um die Kondensationsfähigkeit der trisubstituierten Pyrrole zu prüfen, wurden zunächst einige Vorversuche mit ω-Äthoxymethylfurfurol[3]) ausgeführt und nach der Feistschen Methode[4]) durch Zusammenschmelzen von einem Mol. Äthoxymethylfurfurol mit 2 Mol. 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol bzw. 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol die schön krystallisierten Furyldipyrrylmethane I und II erhalten.



Dieselbe Methode wandten wir dann für die Kondensation von α- sowie β-Pyrrolaldehyden mit trisubstituierten Pyrrolen an und erhielten prachtvoll krystallisierte Kondensations-

---

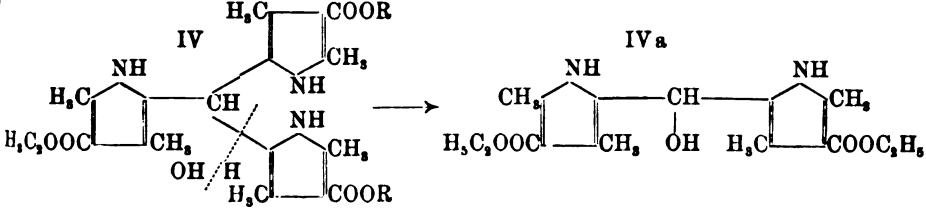
[1]) B. 56, 2319 (1923).
[2]) B. 47, 2536 (1914).
[3]) E. Fischer, B. 47, 973 (1914).
[4]) B. 35, 1647 (1902).

Digitized by Google

produkte, deren Konstitution nach der Molekulargewichtsbestimmung und den gleich näher zu beschreibenden Umsetzungen zweifellos dem Typus III entspricht; $—CO.CH_3$ kann je nach Wahl der Komponenten ganz (IV) oder teilweise durch $—COOC_2H_5$ ersetzt sein. Von β-Aldehyden wurden der 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy- und der isomere 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrolaldehyd herangezogen.

Fast alle dargestellten Kondensationsprodukte enthalten mehr oder weniger Krystallflüssigkeit, weshalb die Analysen nicht immer ein eindeutiges Resultat gaben; eine Tatsache, die die Aufklärung ihrer Konstitution lange im Dunkeln gelassen hat.[1])

Daß es sich aber um Tripyrrylmethane handelt, wurde in allen Fällen bewiesen. Zunächst wurden von einer Reihe der dargestellten Kondensationsprodukte Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt, die im Sinne von Tripyrrylmethanen sprachen; viel eindeutiger ist der Konstitutionsbeweis durch Abbau. Bei der Behandlung mit Säuren werden die erhaltenen Verbindungen hydrolysiert, derart, daß dabei eine Spaltung zum Dipyrrylmethen und trisubstituierten Pyrrol erfolgt. Beim „Methan" IV z. B. wurde Bis-(2,4-dimethyl-3-carbäthoxy)pyrrylmethen und 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol erhalten. Der Reaktionsmechanismus ist offenbar der, daß zunächst hydrolytische Spaltung erfolgt unter Bildung des Carbinols (IVa), das



äußerst unbeständig ist und bei Gegenwart der Mineralsäure sofort in das entsprechende Methen übergeht.

Dies Verhalten erscheint durchaus verständlich, denn H. Fischer und M. Kaan[2]) haben beim 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrryl-diphenylcarbinol, das wegen der beiden Phenylreste relativ stabil ist, beobachtet, daß schon unter der Ein-

[1]) Vgl. auch Weidmann, Inaug.-Diss. München 1920.
[2]) H. 120, 268 (1922).

Digitized by Google

wirkung von Eisessig Wasser austritt und das freie Pyrrolendiphenylmethen gebildet wird. Die Imidgruppe des Pyrrolkernes und eine Oxygruppe an einem benachbarten Kohlenstoffatom neigen also außerordentlich zur Wasserabspaltung, selbst wenn das Carbinol-Kohlenstoffatom Phenylkerne trägt. So erscheint es durchaus verständlich, daß in den Tripyrrylmethanen dann die Reaktion ohne Auftreten der Carbinole zum Methen neben dem freien Pyrrol führt.

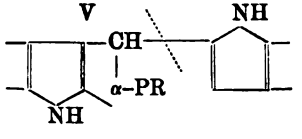
Man könnte auch annehmen, daß die Spaltung derart verläuft, daß unter Hydrolyse der angewandte Aldehyd (primär als Hydrat) regeneriert wird,

$$PR{-}CH(PR)_2 \longrightarrow PR{-}CH(OH)_2 + 2\,HPR$$
(PR = Pyrrolrest)

der dann sofort mit 1 Mol. Dimethyl-carbäthoxy-pyrrol das entsprechende Dipyrrylmethen gibt. Indessen ist es bei der Spaltung der Tripyrrylmethane auf keine Weise gelungen, mit Hilfe der gewöhnlichen Aldehydreagenzien die Reaktion bei dem etwa gebildeten Aldehyd aufzuhalten.

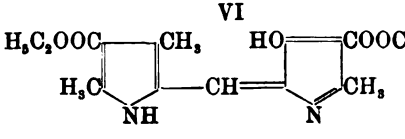
Das Studium dieser Spaltungsreaktionen der Tripyrrylmethane bietet gleichzeitig im Hinblick auf die Frage der Haftfestigkeit zwischen Kohlenstoffatomen und Pyrrolkernen Interesse, eine Fragestellung, die in bezug auf den glatten Zerfall des Blutfarbstoffs insbesondere durch reduzierende Agenzien von großer Wichtigkeit ist. Bekanntlich nimmt man ja allgemein beim Blutfarbstoff Bindung der Pyrrolkerne in α-Stellung an und auch vom rein chemischen Standpunkt aus ist die glatte Lösung der C—C-Bindung bemerkenswert. Bei den unsymmetrischen Tripyrrylmethanen schien eine nähere Betrachtung der Spaltungsreaktion von besonderem Interesse. Hier wäre auch die Möglichkeit zu einer unsymmetrischen Spaltung gewesen, beim Tripyrrylmethan V z. B. im Sinne der punktierten Linie.

V



;

VI



.

A priori scheinen hier die drei Bindungen Kohlenstoff-Pyrrolkern vollständig gleichwertig zu sein, das Experiment zeigt jedoch, daß dies nicht der Fall ist, denn die Spaltung erfolgt regelmäßig so, daß das β-freie trisubstituierte Pyrrol

Digitized by Google

und das Methen aus den in α-Bindung verknüpften Pyrrolen entsteht. Im angeführten Falle speziell verläuft die Reaktion so, daß das 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol (zur einwandfreien Identifizierung wurde dasselbe in den entsprechenden Aldehyd übergeführt) und Bis-(2,4-Dimethyl-3-acetyl)pyrrylmethen entstehen.

Dies Verhalten steht durchaus im Einklang mit den früheren Beobachtungen (H. Fischer und W. Zerweck, B. 55, 1944 [1922]; B. 56, 521 [1923]). Dort wurde Abspaltung von Ameisensäure aus Pyrrolaldehyden in α- und β-Stellung beobachtet und man könnte einen ähnlichen Reaktionsmechanismus auch hier in Betracht ziehen, um so mehr, als z. B. der Trimethylpyrrol-β-aldehyd auch schon bei 3 Minuten langem Kochen mit konzentrierter Salzsäure den Formylrest quantitativ abspaltet. Experimentell jedoch einen solchen Reaktionsmechanismus — wir meinen Ameisensäureabspaltung aus den Tripyrrylmethanen — zu beweisen, dürfte schwer fallen.

Aus diesen Versuchen geht wieder eindeutig hervor, daß in β-Stellung die Bindung zwischen Pyrrolkernen und Kohlenstoff erheblich lockerer ist als in α-Stellung, wenigstens in den hier angeführten Fällen. Ob durch weitere Variation der Substituenten in α-Stellung oder durch Substitution am Stickstoff eine Änderung herbeigeführt werden kann, soll noch untersucht werden. Durch Kondensation von Trimethylpyrrol-β-aldehyd mit 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol sowie mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol erhielten wir sehr schön krystallisierte Körper von konstantem Schmelzpunkt, die nach dem Abbauresultat „Methane" sein sollten. Die Analyse der Verbindungen ergab jedoch kein eindeutiges Resultat und wir können nicht mit Bestimmtheit sagen, was für Körper vorliegen; die Untersuchung wird fortgesetzt.

Weiterhin erschien es von Interesse, oxypyrrolhaltige Tripyrrylmethane aufzubauen. Hier gelang die „Methankondensation" des 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol-5-aldehyds mit dem von Benary[1]) dargestellten 3-Oxy-4-carbäthoxy-5-methyl-pyrrol nicht, es entstand lediglich das mit Loy[2]) schon früher dargestellte Methen VI, wieder ein Beweis für die außerordentliche

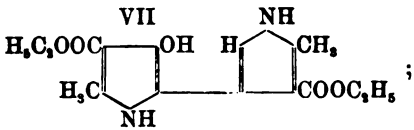
[1]) B. **46**, 1363 (1913). [2]) H. **128**, 81 (1923.)

Digitized by Google

Tendenz des Benaryschen Oxypyrrols, sich in die Pyrroleninform umzulagern. Neu dargestellt wurden das (2,4-Dimethyl-3-acetyl)-pyrrolenyl-(3-oxy-4-carbäthoxy-5-methyl)-pyrryl-(1-m)-methen und das (2,4-Dimethyl-3-acetyl)-pyrryl-(3-oxy-4-carbäthoxy-5-methyl)-pyrrolenyl-methen, zwei isomere, durch die Lage der Doppelbindung verschiedene Methene, wie sie schon früher[1]) in ähnlichen Fällen beobachtet wurden.

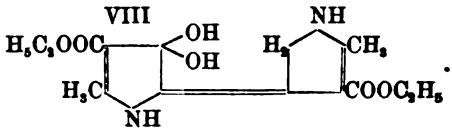
W. Küster schlägt für das Bilirubin eine Tripyrrylmethanformel vor; er nimmt an, daß das Bilirubin eine Xanthobilirubinsäure ist, in der ein Wasserstoff ersetzt ist durch einen Oxydipyrrylrest. Wenn wir uns auch mit der Küsterschen Auffassung nicht einverstanden erklären können, so erschien es doch von Interesse, Tripyrrylmethane mit einem Oxydipyrrylkomplex zu synthetisieren. Von Oxydipyrrylen ist bis jetzt nur ein Vertreter bekannt, der von Benary und Silbermann gewonnen worden ist und Konstitution VII besitzt:

VII



;

VIII



.

Benary und Silbermann schließen auf die angegebene Formulierung vor allem auf Grund der positiven Eisenchloridreaktion und auf Grund der Analogien mit einer isologen von Benary und Baravian[2]) hergestellten Schwefelverbindung. Exakt bewiesen ist die Konstitution jedoch nicht. Nimmt man die angegebene Formel als richtig an, so ist sie offenbar das geeignetste Ausgangsmaterial zur Gewinnung von „Tripyrrylmethanen" entsprechend der Küsterschen Bilirubinformel, und wir waren deshalb gezwungen, uns mit dem Körper nochmals zu beschäftigen.

Die Benarysche Formel ist richtig und zwar beweisen das die folgenden Umsetzungen: von Benary selbst ist schon beobachtet worden, daß das Dipyrryl eine positive Eisenchloridreaktion gibt, woraus das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe folgt, und dementsprechend gelingt auch mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die Gewinnung einer Monoacetylverbindung. Die Ehrlichsche Reaktion war bei ihr noch positiv, demgemäß

[1]) a. a. O. S. 62. [2]) B. 48, 593 (1915).

Digitized by Google

kann man annehmen, daß noch eine freie Methingruppe vorhanden ist, deren Existenz durch Bildung eines Azofarbstoffs mit Benzoldiazoniumchlorid sichergestellt wurde. Ebenso gelang die Einführung einer Aldehydgruppe nach Gattermann. Nach derselben Methode konnte die Formylgruppe in das freie Oxydipyrryl eingeführt werden. Dieser Aldehyd sollte nun das Ausgangsmaterial geben für Tripyrrylmethane entsprechend der Küsterschen Formel, leider ist es aber bis jetzt nicht gelungen, die Kondensationsbedingungen mit Pyrrolen heraus zu bekommen, jedoch werden die Versuche fortgesetzt. Die Kondensation von Benzaldehyd und p-Nitrobenzaldehyd mit 2 Mol. des Oxydipyrryls gelang und führte zum Phenyl- bzw. p-Nitrophenyl-di-(2, 3′-bis-3-oxy-4, 4′-carbäthoxy-5, 5′-methyl)-pyrryl-methan. Aus all diesen Umsetzungen folgt einwandfrei die Richtigkeit der von Benary aufgestellten Formel (VII), die auch noch weiter bestätigt wurde durch die Einführung des Chloraceto-restes in die *eine*, noch freie α-Stellung.

Benary hat bei der Darstellung des erwähnten Oxydipyrryls als Nebenprodukt eine rot gefärbte Verbindung beobachtet, der er Formel (VIII) zuschreibt.

Wie Herr Heyse gefunden hat, kann diese Formel nicht richtig sein, weil die Verbindung halogenhaltig ist. Zu ähnlichen intensiv gefärbten Körpern kommt man mit Hilfe von Schwefelsäure und Überchlorsäure; die Körper selbst wurden einer näheren Untersuchung nicht unterzogen, da Herr Benary die Konstitutionsaufklärung des von ihm dargestellten gefärbten Dipyrryls sich vorbehalten hat.

Versuche.

Tri-(2, 4-dimethyl-3-acetyl)-pyrrylmethan (III). 2,4 g Dimethyl-3-acetyl-5-formylpyrrol (0,5 g) wurden mit 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol (0,83 g) im Reagenzglas vermischt und in einer leuchtenden Flamme vorsichtig erhitzt. Durch Zugabe von pulverisiertem Kaliumbisulfat in die Schmelze leitet man die Kondensation sein. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch kurze Zeit weiter erwärmt, wobei sorgsam darauf zu achten ist, daß das Reaktionsgemisch nicht infolge zu hoher Temperatur teilweise zu verkohlen beginnt, sondern nur eben noch in Fluß

Digitized by Google

erhalten wird. Wird die Kondensation richtig geleitet, so geht die Schmelze beim Verreiben mit einigen ccm heißen Alkohols quantitativ in krystallinischen Zustand über, ohne einen kohligen Rückstand zu hinterlassen. Der Inhalt des Reagenzglases wurde dann mit Wasser herausgeschwemmt, zur Entfernung von Ausgangsmaterial und anorganischen Beimengungen kurz aufgekocht und heiß filtriert. Das Kondensationsprodukt war in Alkohol ziemlich schwer löslich und wurde hieraus in farblosen, mitunter etwas blaustichigen, schief abschnittenen Prismen und 6-seitigen Blättchen vom Schmelzp. 265° erhalten. Am Licht rötete sich die Substanz oberflächlich sehr rasch. Ausbeute an reinem „Tripyrrylmethan" 0,88 g = 69 Proc. der Theorie. In Chloroform sehr schwer löslich, leicht in Pyridin.

0,1344 g Subst.: 0,3414 g CO_2, 0,0944 g H_2O. — 0,1480 g Subst.: 12,9 ccm N (17°, 718 mm).

$C_{25}H_{31}O_2N_3 . 1\,C_2H_5OH$	Ber. C 70,22	H 7,71	N 9,46
	Gef. „ 69,30	„ 7,86	„ 9,69.

Wird das „Methan" in Eisessig kurz aufgekocht und mit Äther wieder gefällt, so schmilzt es bei 187°. Es erwies sich, daß an Stelle des Krystallalkohols ein halbes Molekül Eisessig als Krystallflüssigkeit sich angelagert hatte, wie mit Ammann festgestellt war[1]), siehe dort die Analysen. Ein eindeutiges Resultat haben auch diese nicht ergeben, jedoch kann an der Konstitution des vorliegenden Körpers nach dem folgenden Abbauergebnis kein Zweifel sein.

Spaltung des „Methans". Eine Lösung von 1,0 g „Methan" in wenig heißem Alkohol wurde mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Spaltung trat sofort ein und wurde durch kurzes Weitererwärmen vervollständigt. Die abgeschiedenen Krystalle schmolzen nach Umkrystallisieren bei 203°. Das Produkt (0,7 g, ber. 0,78 g) erwies sich als salzsaures Bis-(2,4-dimethyl-3-acetyl)-pyrrylmethen. Die freie Base, erhalten durch Schütteln der Chloroformlösung mit verdünnter Natronlauge, schmolz nachdem Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol bei 219°.

(2, 4-Dimethyl-3-acetyl)-pyrryl-di-(2, 4-dimethyl-3-carbäthoxy)-pyrrylmethan. Die Kondensation von 2, 4-Dimethyl-3-acetyl-5-formyl-pyrrol (1 Mol.) mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol (2 Mol.) wurde ebenso wie

[1]) Ber. 56, 2324 (1923).

Digitized by Google

die vorstehend beschriebene durchgeführt. Die erhaltene Schmelze ist in heißem Alkohol äußerst leicht löslich. Erst bei längerem Stehen der alkoholischen Lösung beginnt die Krystallisation, die dann durch tropfenweise Zugabe von Wasser vervollständigt wird. Versetzt man die Lösung mit Wasser, noch bevor die Krystallisation begonnen hat, so fällt nur eine ölige Schmiere aus. Das Kondensationsprodukt wird durch mehrmalige Krystallisation aus Alkohol gereinigt und bildet dann farblose Nadeln, die sich am Licht rosenrot färben und bei 146° schmelzen; sie binden Alkohol als Krystallalkohol wie die Analysen der bei gewöhnlicher Temperatur über P_2O_5 im Vakuum getrockneten Substanz ergaben. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Chloroform, schwer in Benzol und fast unlöslich in Äther.

Fast frei von Krystallalkohol wurde das „Methan" durch rasches Ausfällen mit Wasser aus seiner alkoholischen Lösung erhalten. Es sintert dann bei 146° und schmilzt bei 219°.

0,1682 g Subst.: 0,4122 g CO_2, 0,1140 g H_2O.

$C_{27}H_{35}O_5N_3$	Ber. C 67,32	H 7,33
	Gef. „ 66,86	„ 7,58.

(2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy)-di-(2,4-dimethyl-3-acetyl)-pyrrylmethan. 0,5 g 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-formylpyrrol wurden mit 0,7 g 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol zusammengeschmolzen, etwas pulverisiertes Kaliumbisulfat eingetragen und unter Umrühren 3 Minuten in der Schmelze erhalten. Nach dem Erkalten wurde mit Alkohol versetzt und erwärmt; ein Teil des Reaktionsgemisches ging in Lösung, während ein anderer Teil beim Verreiben krystallisierte. Sobald von der ursprünglichen Schmelze nichts mehr vorhanden ist, und sich eine hinreichende Menge des krystallinischen Produktes in der Lösung vorfindet, kann man ohne Gefahr einer Verschmierung tropfenweise Wasser zusetzen und so Ausfällung bewirken. Hierauf wurde filtriert und zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Ausgangsmaterials (beide Komponenten sind in Wasser einigermaßen löslich) 2-mal mit je $^1/_4$ Liter Wasser ausgekocht. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden dünne Nadeln, die bei 231° unter Zersetzung schmelzen, erhalten.

Die Substanz ist farblos, färbt sich jedoch am Licht rosa. Ausbeute an reinem Produkt 0,81 g = 70 Proc. der Theorie. Zur Analyse wurde bei 110° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Substanz ist in Aceton sehr schwer löslich, leichter in Chloroform, leicht in Eisessig.

0,1020 g Subst.: 0,2579 g CO_2, 0,0676 g H_2O; 0,1064 g Subst.: 9,0 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{30}H_{38}O_4N_3$	Ber. C 69,13	H 7,37	N 9,31
	Gef. „ 68,98	„ 7,42	„ 9,41.

Digitized by Google

0,2886 g Substanz gaben in 25,14 g Alkohol eine Siedepunktserhöhung von 0,03°.

Ber.: Mol. 451,29. Gef.: Mol. 459.

Spaltung in Bis(2,4-dimethyl-3-acetyl)-pyrryl-methen und 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol. 1,3 g „Methan" wurden mit Alkohol zu einem dünnen Brei aufgeschwemmt, dann 3 ccm konz. Salzsäure zugesetzt. Es trat sofort eigelbe Färbung auf und bei gelindem Erwärmen auf 50—60° begann das salzsaure Salz des Methens auszukrystallisieren. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden in Eis stehen gelassen, dann zur vollständigen Abscheidung des Methens Äther zugegeben und abgesaugt. Schmelzpunkt 203°. Ausbeute 0,82 g. Ber. 0,92 g. Die freie Base wurde durch Schütteln der Chloroformlösung mit Natronlauge erhalten. Nach dem Umkrystallisieren, wobei eine siedende Chloroformlösung nach Maßgabe des verdampfenden Chloroforms mit Alkohol versetzt wurde, schmolz das Produkt bei 219°. Ziegelrote rhombische Blättchen, die mit dem nach Piloty dargestellten Methen keine Schmelzpunktsdepression ergaben.

0,1316 g Subst.: 12,1 ccm N (15,8°, 711 mm).

$C_{17}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 9,86 Gef. N 10,16.

Das aus dem Tripyrrylmethan abgespaltene β-freie Pyrrol konnte aus dem Filtrat des Methenchlorhydrates in einer Menge von 0,36 g (ber. 0,48 g) gewonnen werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmolz es bei 117°. Zur Identifizierung wurde die Substanz nach der Vorschrift von Fischer und Zerweck der Gattermannschen Aldehyd-Synthese unterworfen, die hierdurch erhaltene Formylverbindung erwies sich einwandfrei als der erwartete 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-4-aldehyd.

(2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy)-di(2,4-dimethyl-3-carbäthoxy)-pyrryl-methan. 0,4 g 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-formyl-pyrrol wurden mit 0,68 g des α-freien Pyrrols in der schon mehrmals beschriebenen Weise kondensiert. Die Schmelze wurde in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst und um Verschmierung zu verhindern, stehen gelassen, bis eine krystallinische Abscheidung begann, und erst dann vorsichtig Wasser zugesetzt. Wenn das Reaktionsprodukt trotzdem als Öl ausfällt, so erstarrt es bald und bietet einer weiteren Reinigung keine Schwierigkeiten mehr. Aus verdünntem Alkohol erhält man fadenförmige farblose Krystalle vom Schmelzp. 184°, die sich am Licht bald rosa färben. In Aceton und Eisessig leicht löslich, sehr leicht in Chloroform.

Digitized by Google

0,1672 g Subst.: 0,4020 g CO_2, 0,1116 g H_2O. — 0,1598 g Subst.: 11,94 ccm N (15°, 721 mm).

$C_{28}H_{37}O_6N_3$	Ber.	C 65,71	H 7,30	N 8,22
	Gef.	„ 65,59	„ 7,47	„ 8,40.

Tri-(2,4-dimethyl-3-carbäthoxy)-pyrrylmethan IV. 0,4 g 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-formyl- und 0,68 g 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol wurden in der Reibschale gut durchmischt, dann im Reagenzglas über freier Flamme vorsichtig zusammengeschmolzen und nach Zugabe einer Messerspitze fein pulverisierten Kaliumbisulfats noch einige Minuten in der Schmelze erhalten. Nach dem Erkalten wurde in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst, aus dem sich beim Abkühlen das Kondensationsprodukt krystallinisch ausschied. Durch Einengen der Mutterlauge wird eine zweite Krystallisation erhalten. Zusatz von Wasser bewirkt die Ausfällung einer tiefbraunen Schmiere, aus der sich aber ebenfalls, wenn auch unter großem Verlust, das Methan krystallisiert erhalten läßt (durch Verreiben mit Chloroform usw.). Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden farblose Prismen vom Schmelzp. 194° erhalten, die sich am Licht rasch röten. Ausbeute an reinem Produkt 0,82 g = 80 Proc. der Theorie. Gut löslich in Chloroform und Alkohol, fast unlöslich in Äther.

0,1634 g Subst.: 0,3932 g CO_2, 0,1086 g H_2O. — 0,1308 g Subst.: 9,83 ccm N (18,4°, 722,5 mm). — 0,3684 g Substanz gaben in 21,98 g Chloroform eine Siedepunktserhöhung von 0,13°; 0,2870 g Substanz in 19,45 g Chloroform eine solche von 0,116°.

$C_{28}H_{37}O_6N_3$	Ber.	C 65,71	H 7,30	N 8,22	Mol 511
	Gef.	„ 65,63	„ 7,44	„ 8,36	„ 500, 494.

Spaltung. 0,8 g Tripyrrylmethan wurden in wenig Alkohol gelöst, etwas konzentrierte Salzsäure zugegeben. Beim Erwärmen erfolgte quantitative Spaltung, wobei das in Alkohol schwer lösliche Methen-Chlorhydrat in einer Menge von 0,51 g (theoretisch 0,59 g) auskrystallisierte. Es wurde als solches durch seinen Schmelzp. (213°) identifiziert, sowie dadurch, daß eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung mit auf anderem Wege hergestelltem Methen-Chlorhydrat keine Depression ergab. Nach Behandlung der Chloroformlösung mit wäßriger Soda wurde das freie Methen vom Schmelzp. 189° erhalten. Auch hier keine Mischschmelzpunkts-Depression mit auf anderem Wege erhal-

Digitized by Google

tenem Produkte. Aus dem Filtrat des Methen-Chlorhydrates wurde durch Ausfällen mit Wasser und häufiges Umkrystallisieren das α-freie Pyrrol in krystallisierter Form vom Schmelzpunkt 75° gewonnen. Die berechnete Menge ist 0,26 g, erhalten wurden 0,2 g.

Beim Kochen der alkoholischen Lösung des Tripyrrylmethans mit wäßrigem Eisenchlorid bewirkt die durch Hydrolyse aus dem Eisenchlorid freiwerdende Salzsäure die Entstehung desselben salzsauren Methens, das aus der Lösung durch Äther gefällt wird.

Wird einer Lösung des Tripyrrylmethans in Eisessig Kaliumbichromat, ebenfalls in Eisessig, zugesetzt, so tritt eine intensive Rotfärbung auf. Im Spektroskop zeigt diese Lösung kein charakteristisches Spektrum; es erfolgt völlige Absorption von gelb bis violett.

Bei einem Versuch 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol-5-aldehyd mit 3-Oxy-4-carbäthoxy-5-methylpyrrol (1:2) durch Kaliumbisulfat in der Schmelze zu kondensieren, resultierte nur das entsprechende Methen in Nadeln vom Zersetzungspunkt 244°, das den charakteristischen Dimorphismus zeigte. Bei langsamem Krystallisieren aus viel Alkohol orangefarbige Blättchen, bei schnellem Krystallisieren aus konzentrierter alkoholischer Lösung oder Chloroform gelbe Nadeln. Salzsaures Salz: Orangefarbene Nädelchen vom Schmelzp. 196°, nach Umfällen aus Chloroform-Petroläther Zersetzungspunkt 206°.

2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-di(2,4-dimethyl-3-acetyl)-pyrrylmethan. 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-formylpyrrol (0,5 g) und 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol (0,7 g) werden im Reagenzglas unter Zusatz von Kaliumbisulfat der trocknen Kondensation unterworfen. Die erhaltene Schmelze wird in Alkohol gelöst, durch Wasser als Öl wieder gefällt. Man läßt das so erhaltene Rohprodukt einige Tage unter Wasser stehen, wobei es fest wird und sich dann aus mäßig verdünntem Alkohol umkrystallisieren läßt. Zuletzt kurze, spitz abgeschnittene Prismen vom Schmelzpunkt 247°.

0,1482 g Subst.: 0,3752 g CO_2, 0,0986 g H_2O. — 0,1108 g Subst.: 9,4 ccm N (16,8°, 724 mm).

$C_{26}H_{33}O_4N_3$	Ber. C 69,13	H 7,37	N 9,31
	Gef. „ 69,05	„ 7,44	„ 9,54.

2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-di(2,4-dimethyl-3-carbäthoxy)-pyrryl-methan.

Die Kondensation von 0,4 g Aldehyd mit 0,68 g 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol erfolgte in der öfters beschriebenen Weise. Der erhaltene Schmelzkuchen ist in Alkohol leicht löslich, auf Zugabe von Wasser fällt auch hier ebenso wie bei dem vorhergehenden „Methan" das Reaktionsprodukt als allmählich erstarrendes Öl aus. Man reinigt durch mehrmaliges

Digitized by Google

Krystallisieren aus Alkohol, zuletzt durch Umfällen aus Chloroform-Petroläther und erhält so farblose Rauten und Rhomboeder, die bei 201° schmelzen. Die Substanz ist in Aceton äußerst leicht löslich, leicht in Alkohol; beim Aufbewahren färbt sie sich oberflächlich rasch rotbraun.

0,2170 g Subst.: 0,5236 g CO_2, 0,1434 g H_2O. — 0,1872 g Subst.: 13,94 ccm N (16°, 712 mm).

$C_{28}H_{37}O_6N_3$	Ber. C 65,71	H 7,30	N 8,22
	Gef. „ 65,81	„ 7,39	„ 8,24.

Spaltung des Methans in Bis(2,4-dimethyl-3-carbäthoxy)pyrrylmethen und 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol. 0,1 g „Methan" wurden in wenig Alkohol gelöst und dazu 1½ ccm konzentrierte Salzsäure gegeben. Es trat sofort Rotfärbung und Erwärmung ein, nach 2 Minuten begann starke Krystallabscheidung. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, dann abgesaugt. Erhalten 0,6 g, berechnet 0,74 g. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Chloroform erschien das salzsaure Methen in roten Nadeln vom Schmelzpunkt 213°.

Die freie Base wurde durch Schütteln der Chloroformlösung mit verdünnter Natronlauge gewonnen. Nach Umkrystallisieren aus Aceton Schmelzpunkt 189°. Weder das freie Methen noch das salzsaure Salz gaben mit denselben auf anderem Wege hergestellten Verbindungen eine Mischschmelzpunktsdepression.

Darstellung des (2,4-Dimethyl-3-acetyl)-pyrryl-(3-oxy-4-carbäthoxy-5-methyl)-pyrrolenyl-methens. 1 g Dimethyl-acetylpyrrol-5-aldehyd und 1 g des 3-Oxy-4-carbäthoxy-5-methylpyrrols werden in wenig Alkohol gelöst, dann etwas konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Schon in der Kälte beginnt die Krystallisation des Methenchlorhydrates, zur Beendigung der Kondensation wird kurz erwärmt, wobei das Reaktionsgemisch zu einem dicken Brei roter Nadeln erstarrt, die abgesaugt und auf Ton abgepreßt wurden. Das salzsaure Salz zersetzt sich bereits beim Erwärmen mit Alkohol. Setzt man nach erfolgter Lösung einige Tropfen konzentrierte Salzsäure zu, so krystallisiert wieder das Chlorhydrat aus. Man erhält so hellrote, mehr oder minder derbe Nadeln, die sich bei 203° zersetzen.

Zur Gewinnung der freien Base kann man entweder eine Lösung des Chlorhydrates in Chloroform mit wäßriger Soda durchschütteln oder dasselbe mit Alkohol, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist, erwärmen. Beim Abkühlen krystallisiert das freie Methen aus. Zur Reinigung wird aus Eisessig-Äther umgefällt. Sternförmig aneinandergelagerte Nadeln von rein gelber Farbe.

Digitized by Google

Schmelzp. 253°. In Alkohol usw. leichter löslich als das entsprechende Isomere.

0,1688 g Subst.: 13,84 ccm N (17°, 715 mm).

$C_{17}H_{20}O_4N_2$ Ber. N 8,86 Gef. N 9,08.

(2,4-Dimethyl-3-acetyl)-pyrrolenyl-(3-oxy-4-carbäthoxy-5-methyl)-pyrryl-methen. 1,5 g des Oxypyrrolaldehyds und 1,05 g 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol werden in 20 ccm Alkohol heiß gelöst und in der Hitze einige Tropfen konzentrierte Salzsäure zugegeben. Nach kürzester Zeit ist die Flüssigkeit von den schön rot gefärbten Krystallen des Methen-chlorhydrates erfüllt. Reinigung und Beständigkeit desselben ebenso wie bei dem vorhergehenden Chlorhydrat. Schmelzp. 195°.

Die freie Base wurde durch Schütteln der Chloroformlösung mit wäßriger Soda erhalten. Nach Umkrystallisieren aus viel Alkohol bildet dieselbe gelbe, meist 6-seitige Blättchen. Diese sind ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig und daraus umkrystallisierbar. Zur Analyse wird die Eisessiglösung mit Äther gefällt. Man erhält auf diese Weise zu Nestern vereinigte kleine Nadeln vom Schmelzp. 245°

0,1236 g Subst.: 9,66 ccm N (15°, 718 mm).

$C_{17}H_{20}O_4N_2$ Ber. N 8,86 Gef. N 8,75.

Hydrolysierungsversuche mit 2,4,5-Trimethylpyrrol-3-aldehyd.

Mehrere Ansätze von je 0,3 g Trimethylpyrrolaldehyd mit je 2 ccm konzentrierter Salzsäure wurden verschieden lange gekocht, dann sofort abgekühlt und mit 30-proc. Kalilauge alkalisch gemacht. Nach 1 Minute langem Kochen wurden 0,18 g eines krystallinischen braunen Rückstands erhalten, der sich als durch sehr geringe Mengen Harz verunreinigter Trimethylpyrrolaldehyd erwies. Nach einmaligem Umkrystallisieren wurde derselbe rein erhalten. Bei einem zweiten Ansatz wurde 2 Minuten lang gekocht und alkalisch einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat gibt intensive Ehrlichsche Reaktion und kuppelt mit Diazobenzolsulfosäure zu einem gut krystallisierten Azofarbstoff. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation bestand aus harzigen Klumpen im Gewichte von 0,12 g, aus denen nur mehr sehr geringe Mengen Aldehyd gewinnbar waren. Bei 3 Minuten langem Kochen des Aldehyds mit Salzsäure erfolgt die Abspaltung des Formylrestes quantitativ, unveränderter Aldehyd ist dann nicht mehr nachzuweisen.

ω-Äthoxymethylfuryl-bis-(2,4-dimethyl-3-acetyl)-pyrryl-methan (I).

1,42 g 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol wurden mit 0,8 g Äthoxymethylfurfurol und etwas Kaliumbisulfat vermischt, im Wasser-

Digitized by Google

bad erwärmt, wobei das Pyrrol unter Braunfärbung in Lösung ging. Das Erhitzen wurde einige Zeit fortgesetzt, bis das Reaktionsgemisch eine zähe Konsistenz angenommen hatte. Hierauf wurde in heißem Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle gekocht und nach dem Filtrieren mit Wasser ausgefällt.

Zur Umkrystallisation wurde in wenig heißem Alkohol gelöst und mit heißem Wasser gefällt. Ausbeute 50 Proc. der Theorie. Schwach fleischfarbige, schief abgeschnittene Prismen. Schmelzp. 196,5°.

0,1472 g Subst.: 9,78 ccm N (15°, 714 mm).
$C_{23}H_{30}O_6N_2$ Ber. N 7,35 Gef. 7,40.

ω-Äthoxymethylfuryl-bis-(2,4-dimethyl-3-carbäthoxy)-pyrrylmethan (II).

1,7 g des Pyrrolderivates wurden in 0,8 g Äthoxymethylfurfurol eingetragen und auf dem Wasserbad erwärmt. Sobald Verflüssigung eingetreten war, wurde eine Messerspitze pulverisiertes Kaliumbisulfat zugesetzt und noch einige Minuten weiter erwärmt. Dann wurde die alkoholische Lösung mit Tierkohle behandelt, nach dem Filtrieren die Lösung konzentriert und schließlich in der Hitze mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt. Das Reaktionsprodukt schied sich krystallinisch ab und bildete nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 70-proc. Alkohol farblose Stäbchen, die bei 94° oberflächlich erweichen und bei 99° schmelzen. Bei 105° tritt Zersetzung ein. Ausbeute 2,19 g = 90 Proc. der Theorie.

0,1286 g Subst.: 7,19 ccm N (16°, 708 mm).
$C_{25}H_{32}O_5N_2$ Ber. N 6,21 Gef. N 6,15

Anhangsweise seien noch kurz die Kondensationsversuche von Pyrrolen mit *Trimethylpyrrol-β-aldehyd* angeführt.

0,2 g Trimethylpyrrol-aldehyd und 0,49 g 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol wurden bei möglichst tief gehaltener Temperatur der Kaliumbisulfat-Kondensation unterworfen. Die erhaltene Schmelze krystallisiert freiwillig aus ihrer Lösung in wenig heißem Alkohol. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser farblose, verwachsene Prismen. Schmelzp. 191°. Wenige Tropfen konzentrierte Salzsäure, einer konzentrierten alkoholischen Lösung des „Tripyrrylmethans" zugesetzt, wirken schon in der Kälte spaltend. Durch gelindes Erwärmen im Wasserbad wird die Reaktion vervollständigt. Die ausgeschiedenen

Digitized by Google

Krystalle wurden durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt (213°) als salzsaures Di(2,4-dimethyl-3-carbäthoxy)-pyrryl-methen erkannt, auf die gleiche Weise wurde das aus ihnen erhaltene freie Methen identifiziert. Ihr Filtrat wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum konzentriert, dann stark alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Ätherextrakt gab intensive Rotfärbung mit Ehrlichschem Reagens. Beim Durchschütteln mit einer salzsauren wäßrigen Lösung von Diazobenzol-sulfosäure wurden braune Nadeln und Schmieren erhalten, die in $^n/_{10}$-KOH gelöst und mit wenig konzentrierter Salzsäure wieder gefällt wurden. Es wurde so der β-Azofarbstoff des Trimethylpyrrols gut krystallisiert in derben braunen Nadeln gewonnen.

Die Kondensation von 0,2 g Aldehyd mit 0,4 g 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol erfolgte genau analog der vorhergehenden.

Auch hier ist es für das Gelingen der Reaktion durchaus notwendig, bei möglichst niedriger Temperatur zu arbeiten. Die erhaltene Schmelze ist äußerst leicht in Alkohol löslich, auf tropfenweisen Zusatz von Wasser tritt eine durch geringe Mengen Schmieren verunreinigte Krystallisation ein. Nach Umkrystallisation aus Alkohol–Wasser: schief abgeschnittene Prismen, Schmelzp. 246°.

Salzsaure Spaltung liefert Bis-(2,4-dimethyl-3-acetyl)-pyrrylmethen. Auf Isolierung des Trimethylpyrrols wurde in diesem Falle verzichtet.

Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, haben die Analysenzahlen auch hier keine auf das „Methan" stimmenden Zahlen ergeben, eine Erklärung können wir zurzeit nicht bringen, jedoch muß hervorgehoben werden, daß bei strenger Einhaltung obiger Vorschrift die Reaktion stets gelingt und die krystallisierten Körper vom Schmelzp. 191° bzw. 246° erhalten werden.

Vereinfachte Darstellung des 2,3'-Bis-3-oxy-4,4'-carbäthoxy-5,5'-methylpyrrols.[1])

10 g 3-Oxy-4-carbäthoxy-5-methylpyrrol werden mit Alkohol zu einem dünnen Brei aufgeschwemmt, bei Siedehitze 5 ccm konzentrierte Salzsäure zugesetzt und 10 Minuten unter Rückfluß und häufigem Umschütteln gekocht. Noch in der Hitze scheiden sich die rotbraunen Krystalle des halogenhaltigen Kondensationsproduktes aus. Nach dem Erkalten wird in kleinen Portionen wäßriges Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion zugesetzt; dabei verschwindet die rote Farbe des Niederschlages und tritt die grünlich-gelbe des unreinen

[1]) Vgl. Benary, Ber. 46, 1363 (1913).

Digitized by Google

freien Dipyrryls auf. Umkrystallisieren aus verdünntem, zur Analyse aus reinem Alkohol. Farblose Blättchen, Schmelzp. 161°. Ausbeute an reinem Produkt 6 g = 63 Proz. der Theorie.

Acetylverbindung. Das beschriebene Oxypyrrol wird mit Essigsäureanhydrid unter Zugabe von etwas Natriumacetat während 5 Minuten am Rückflußkühler gekocht, dann Wasser zugesetzt und weiter erwärmt, bis alles Essigsäureanhydrid gelöst ist. Noch in der Wärme tritt Krystallisation ein (Stäbchen und Blättchen). Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig–Wasser, Alkohol–Wasser und Aceton–Wasser und damit verbundener fraktionierter Krystallisation — unverändertes Ausgangsmaterial ist schwerer, das höher acetylierte Produkt etwas leichter löslich — erhält man den Körper in Form farbloser Stäbchen vom Schmelzp. 169—170°. Leicht löslich in den genannten Lösungsmitteln, etwas schwerer in Benzol, schwer in Ligroin.

5,503 mg Subst.: 12,045 mg CO_2, 3,020 mg H_2O. — 6,357 mg Subst.: 0,454 ccm N_2 (15,5°, 702 mm). — 2,900 mg Subst.: in 33,837 mg Campher gelöst, gaben eine Schmelzpunktsdepression von 9,5°.

$C_{18}H_{22}O_6N_2$	Ber. C 59,64	H 6,12	N 7,74	Mol.-Gew.	362,2
	Gef. „ 59,70	„ 6,14	„ 7,80	„	361

Azofarbstoff. Das Acetylierungsprodukt wird in Alkohol gelöst und eine frisch bereitete Benzoldiazoniumchloridlösung, in der die überschüssige Salzsäure durch Natriumacetat abgestumpft ist, zugegeben. Es tritt sofort Kuppelung ein; bei weiterer Zugabe orangefarbene Ausfällung. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, aus letzterem unter Zusatz von Wasser umkrystallisierbar. Braune, unregelmäßige Blättchen. Schmelzp. 176°. Mischschmelzpunkt mit Ausgangsmaterial 147°.

4,266 mg Subst.: 0,470 ccm N_2 (16°, 709 mm).

$C_{24}H_{26}O_6N_4$ Ber. N 11,75 Gef. N 12,14.

2,3'-Bis-3-acetoxy-5,5'-methyl-4,4'-carbäthoxy-2'-formylpyrrol.

In eine Suspension von 0,4 g des Dipyrryls in 5 ccm absoluten Äthers, der $1^1/_4$ ccm wasserfreie Blausäure zugesetzt sind, wird ein langsamer Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Das Pyrrol färbt sich erst gelb, geht dann mit intensiv schwarzgrüner Farbe in Lösung. Bei zunehmender Sättigung des Äthers mit Salzsäure scheiden sich gelbgrüne Krystalle, zu Nestern vereinigt, ab. Nach erfolgter Sättigung wird der Äther im Vakuum vertrieben, der tief schwarzgrüne Rückstand kurze Zeit im Vakuum über Natronkalk vom größten Teil des anhaftenden Chlorwasserstoffs befreit, dann mit Wasser aufgekocht. Auf Zusatz von wenig Ammoniak zu der heißen

Digitized by Google

Aufschlemmung erfolgt die Verseifung des Imins momentan, was sich in dem Umschlagen der Farbe von grün nach gelbbraun ausdrückt. Umkrystallisieren erst zweimal aus Eisessig–Wasser, dann Alkohol–Wasser. So erhält man farblose Rhomboeder vom Schmelzp. 206,5°. Der Körper erwies sich als identisch mit dem aus dem Aldehyd durch Acetylierung hergestellten Produkt.

Ehrlichsche Reaktion in der Kälte sehr schwach gelbgrün, beim Kochen schmutzig rotviolett mit Fluorescenz nach grün; bei Zusatz von viel Alkohol verschwindet die rote Färbung, beim Verdünnen mit Wasser erfolgt Entfärbung und tritt rein violette Fluorescenz auf. Eisenchlorid keine Farbreaktion. In Aceton sehr leicht löslich, leicht in Chloroform und Alkohol, etwas schwerer in Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther.

6,626 mg Subst.: 0,451 ccm N_2 (18°, 717 mm). — 4,130 mg Subst.: 8,782 mg CO_2, 2,267 mg H_2O.

$C_{19}H_{22}O_7N_2$	Ber. C 58,43	H 5,68	N 7,18
	Gef. „ 58,01	„ 6,14	„ 7,53

p-Nitrophenylhydrazon. Zur heißen alkoholischen Lösung des Aldehyds wird ein geringer Überschuß von p-Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat, gelöst in heißem verdünnten Alkohol, gegeben und einige Minuten gekocht. Das Hydrazon scheidet sich nach Erkalten der Lösung in zu Büscheln aneinander gelagerten Nadeln ab. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Alkohol 262° unter Zersetzung. Farbe: leuchtendes Orange.

4,033 mg Subst.: 0,429 ccm N_2 (15°, 722 mm).

$C_{25}H_{26}O_6N_4$ Ber. N 11,65 Gef. N 11,99.

Phenyl-di(2,3'-bis-3-oxy-4,4'-carbäthoxy-5,5'-methyl)-pyrrylmethan.

0,5 g Benzaldehyd und 1,7 g des Dipyrryls wurden in 10 ccm absoluten Alkohols gelöst, 3 Messerspitzen pulverisierten Kaliumbisulfats zugegeben und unter Rückfluß gekocht. Nach 15 Minuten beginnt die Krystallisation des Kondensationsproduktes und ist nach einer Stunde beendet. Man versetzt noch warm mit etwas Wasser, läßt abkühlen und filtriert. Umkrystallisieren aus Alkohol–Wasser, dann aus Chloroform, Benzol-Petroläther. Aus Aceton–Wasser farblose Blättchen. Schmelzp. 208° unter Verkohlung nach vorhergehender Braunfärbung. Ehrlich in der Kälte deutlich, in der Hitze intensiv schmutzig-grün. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform.

Digitized by Google

4,690 mg Subst.: 0,338 ccm N_2 (18°, 717 mm). — 4,317 mg Subst.: 10,094 mg CO_2, 2,411 mg H_2O.

$C_{39}H_{44}O_{10}N_4$	Ber. C 64,26	H 6,09	N 7,69
	Gef. „ 63,79	„ 6,25	„ 7,97

p-Nitrophenyl-di(2,3'-bis-3-oxy-4,4'-carbäthoxy-5,5'-methyl)-pyrrylmethan.

0,3 g p-Nitrobenzaldehyd wurden mit 1,27 g des Dipyrryls unter Zugabe von $KHSO_4$ äußerst vorsichtig zusammengeschmolzen. Die Schmelze ist in Alkohol sehr leicht löslich; Zusatz von Wasser fällt eine ölige Schmiere. Man läßt eine konzentrierte alkoholische Lösung unter Zugabe von sehr wenig Wasser stehen, nach einigen Tagen beginnen Krystalle sich abzuscheiden; ist dies nicht der Fall, so löst man die Schmiere in Alkohol, fällt sie durch Wasser wieder aus und wiederholt diesen Vorgang öfters, auch mit Aceton–Wasser. Allmählich wird die Krystallisation freier von Öl. Zuletzt umkrystallisieren aus heißer Benzol-Ligroinlösung, Fällung der Mutterlauge mit Petroläther. Zur Analyse Umfällen aus Chloroform-Petroläther. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 173°.

5,998 mg Subst.: 0,495 ccm N_2 (17°, 723 mm). — 0,1228 g Subst.: 0,2716 g CO_2 und 0,0658 g H_2O.

$C_{39}H_{43}O_{12}N_5$	Ber. C 60,52	H 5,60	N 9,06
	Gef. „ 60,34	„ 5,99	„ 9,24.

2,3'-Bis-3-oxy-4,4'-carbäthoxy-5,5'-methyl-2'-formylpyrrol.

1 g des Dipyrrylkörpers wird in 15 ccm absoluten Äthers aufgeschlemmt, 2 ccm wasserfreie Blausäure zugesetzt und unter Kühlung mit Kältemischung langsam trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach wenigen Minuten erfolgt dichte Ausfällung rotbrauner Krystalle (des Salzsäure-Additionsproduktes). Bei mehrstündigem Einleiten von Salzsäuregas wird die Krystallisation farblos, in welchem Stadium weitere 2 ccm Blausäure zugegeben werden. Bei weiterer Einwirkung von HCl tritt wieder Verfärbung nach braun auf. Sobald der Äther mit Salzsäure gesättigt ist, wird filtriert, der braune Rückstand kurze Zeit im Vakuum über Natronkalk getrocknet und dann mit Wasser umgekocht, wobei Entfärbung eintritt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol–Wasser schwach grünlich gefärbte, fadenförmige Krystalle, die bei 185° sich bräunen und bei 200° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute an reinem Aldehyd 0,8 g = 73 Proc. der Theorie. In heißem Eisessig sehr leicht löslich, leicht in Chloroform und Aceton, fast unlöslich

Digitized by Google

in Benzol. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung im ersten Augenblick dunkelgrüne Färbung, die nach wenigen Sekunden in gelbbraun umschlägt. Ehrlichsche Reaktion in der Kälte negativ, beim Kochen grün; auf Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe.

0,1402 g Subst.: 0,3002 g CO_2, 0,0734 g H_2O. — 0,1157 g Subst.: 8,4 ccm N_2 (15°, 721 mm).

$C_{17}H_{20}O_6N_2$	Ber. C 58,59	H 5,79	N 8,05
	Gef. „ 58,40	„ 5,86	„ 8,16

Nitrophenylhydrazon. Die heißen alkoholischen Lösungen äquimolekularer Mengen des Aldehyds und durch Natriumacetat abgestumpften p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrates werden zusammengegossen und einige Minuten gekocht. Kurze braune Nadeln aus Eisessig–Wasser.

Acetylierung. Kurzes Kochen (5 Minuten) des Aldehyds mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat führt zu dem S. 262 beschriebenen „Acetoxyaldehyd".

2,3'-Bis-3-oxy-4,4'-carbäthoxy-5,5'-methyl-2'-chloracetylpyrrol.

1 g des Dipyrryls wird in 8 ccm absoluten Äthers aufgeschwemmt und nach Zusatz von 1 ccm Chloracetonitril unter Kühlung mit Eis langsam trockener Chlorwasserstoff bis zur deutlichen Sättigung eingeleitet. Das auskrystallisierte Ketimin-chlorhydrat wird abfiltriert und einige Stunden über Natronkalk im Vakuum getrocknet. Dann mit schwacher wäßriger Natriumacetatlösung erwärmt, bis es eine grünliche Farbe angenommen hat (etwa 50°). Umkrystallisieren aus Alkohol: bei raschem Abkühlen Nadeln, sonst — meist sechseckige — Blättchen. Schmelzp. 183°.

0,1816 g Subst.: 0,3630 g CO_2, 0,0886 g H_2O. — 0,1638 g Subst.: 10,8 ccm N_2 (17°, 710 mm).

$C_{18}H_{21}O_6N_2Cl$	Ber. C 54,47	H 5,34	N 7,06
	Gef. „ 54,51	„ 5,46	„ 7,25

Digitized by Google

Über den Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Phosphorchloriden auf Phenolcarbonsäuren;

von *Ludwig Anschütz.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingelaufen am 29. Juli 1924.)

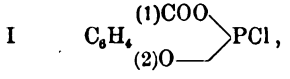
I. Über die Konstitution des Reaktionsproduktes aus Salicylsäure und Phosphortrichlorid.

Die Einwirkung der Phosphorchloride auf Phenolcarbonsäuren führt bekanntlich zu einer Reihe merkwürdiger phosphorhaltiger Kohlenstoffverbindungen. Unter diesen beansprucht das Reaktionsprodukt aus Salicylsäure und Phosphortrichlorid schon deshalb ein besonderes Interesse, weil es bisher nicht gelungen ist, seine Konstitution aufzuklären. Es kommt hinzu, daß diese Verbindung und ihre aus substituierten Salicylsäuren erhältlichen Analoga eine neue Körperklasse repräsentieren, unabhängig davon, welche der für sie in Frage kommenden Formulierungen auch zutreffen mag.

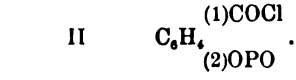
Das Reaktionsprodukt aus Salicylsäure und Phosphortrichlorid besitzt die ungewöhnliche Zusammensetzung $C_7H_4O_3PCl$ und bildet sich quantitativ im Sinne folgender Gleichung:

A. $HO(2)C_6H_4(1)COOH + PCl_3 = C_7H_4O_3PCl + 2\,HCl$.

Richard Anschütz und William O. Emery[1]), die dies festgestellt haben, zogen für die von ihnen aufgefundene neue Verbindung folgende beiden Formeln in Betracht:



I



II

Sie gaben der ersteren den Vorzug und bezeichneten die Substanz dementsprechend als Salicylo-phosphorigsäure-chlorid. Einen zwingenden Beweis für diese Auffassung hatten die genannten Autoren jedoch nicht erbringen können; denn die Konstitution des Salicylo-phosphorigsäure-chlorids ergab sich weder aus seiner Zersetzung durch Wasser zu Salicylsäure und phos-

[1]) A. **239**, 301 (1887); **253**, 105 (1889).

Digitized by Google

phoriger Säure noch auch aus der Addition von Halogen; ebensowenig führte die Umsetzung dieser Verbindung mit Zinkäthyl und Natriummethylat[1]) zum Ziel, da beide Reaktionen keine definierten Substanzen lieferten.

In der nachstehend beschriebenen Arbeit wurde zunächst diese Konstitutionsfrage erneut aufgegriffen. Der beste Weg zur Klärung der Verhältnisse schien auf der Entscheidung zu beruhen, ob das Chloratom des Salicylo-phosphorigsäure-chlorides an den Phosphor gebunden ist oder aber an das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe. Mehrere in dieser Richtung unternommene Versuche, von deren Beschreibung abgesehen werden kann, führten zwar zunächst nicht zum Ziel; sie legten jedoch den Gedanken nahe, das Salicylo-phosphorigsäure-chlorid mit Arylaminen umzusetzen. Die hierbei erhaltenen Reaktionsprodukte stellten allerdings keine wohlcharakterisierten Verbindungen dar, doch ließen sie sich in solche durch Einwirkung von Wasser umwandeln. Die Versuche verliefen in folgender Weise.

Einwirkung von p-Toluidin auf Salicylo-phosphorigsäure-chlorid und Zerlegung des Reaktionsprodukts durch Wasser.

Eine abgewogene Menge (14,81 g) des geschmolzenen Salicylo-phosphorigsäure-chlorides wurde mit dem 5- bis 10-fachen Volumen absoluten Äthers verdünnt und in einen mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben gebracht, der vor dem Zutritt von Luftfeuchtigkeit geschützt war. Zu dieser Mischung ließ man sodann eine Auflösung der di-äquimolekularen Menge p-Toluidin (15,66 g) in absolutem Äther zutropfen und filtrierte das abgeschiedene p-Toluidinhydrochlorid von der ätherischen Flüssigkeit ab. Das Filtrat hinterließ nach dem Verjagen des Äthers eine zähflüssige, gelbe Masse, welche weder durch Destillation im Hochvakuum noch in anderer Weise gereinigt werden konnte. Durch Behandlung mit heißem Wasser wurde sie in eine farblose, krystallisierte Verbindung übergeführt, die sich nach dem Waschen mit Wasser und Umlösen aus Methylalkohol als reines Salicoyl-p-toluidid erwies.

[1]) Vgl. Inaugural-Dissertation von William Orren Emery: „Über die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenol und Salicylsäure", Bonn, 1888, S. 49.

Digitized by Google

0,1840 g Subst.: 0,5006 g CO_2, 0,0991 g H_2O. — 0,1555 g Subst.: 8,7 ccm N (21°, 756 mm)[1]).

$C_{14}H_{13}O_2N$	Ber. C 74,0	H 5,8	N 6,2
	Gef. „ 74,2	„ 6,0	„ 6,5.

Die Verbindung schmolz für sich und mit einem Vergleichspräparat[2]) gemischt bei $155^1/_2$—$156^1/_2$°. Ausbeute an reiner Substanz: 70 Proc. der berechneten Menge.

Bei der Zerlegung des zähflüssigen Zwischenprodukts durch heißes Wasser bildete sich nichtselbstentzündliches Phosphin, PH_3, das an seinem charakteristischen Geruch und an seiner Einwirkung auf Silbernitrat- und Kupfersulfatlösungen erkannt wurde. Das verwendete Wasser enthielt nach dem Versuch viel phosphorige Säure und daneben in geringerer Menge Phosphorsäure.

Umwandlung des Salicylo-phosphorigsäure-chlorides in Salicoyl-anilid, -o- und m-toluidid[3]).

Die Ausführung dieser Umwandlungen erfolgte im wesentlichen nach dem soeben beschriebenen Verfahren. Nur erwies es sich als zweckmäßig, das Salicoylanilid durch 12-stündige Einwirkung von kaltem Wasser zu gewinnen; denn die Verwendung von heißem Wasser führte zu vollständiger Verseifung des Reaktionsprodukts. Andererseits zeigte sich der aus Salicylo-phosphorigsäure-chlorid und m-Toluidin erhaltene Körper gegenüber heißem Wasser so beständig, daß man ihn mit 2 n-Natronlauge zersetzte, in deren Überschuß das entstandene Salicoyl-m-toluidid aufgelöst und durch Ausfällung mit Kohlendioxyd[4]) rein erhalten wurde. In letzterem Falle betrug die Ausbeute nur 20 Proc. d. Th., da die Lauge das Reaktionsprodukt größtenteils verseift hatte.

Bei den besprochenen vier Parallelversuchen war es also gelungen, das Chloratom des Salicylo-phosphorigsäure-chlorids durch einen Arylaminrest zu ersetzen und die phenolische Hydroxylgruppe der Salicylsäure durch Einwirkung von Wasser wieder herzustellen. Aus der Konstitution der hierbei erhaltenen Reaktionsprodukte geht mit voller Sicherheit hervor, daß im

---

[1]) Analysen von Herrn stud. phil. Theodor Wermund.

[2]) Vgl. Wanstrat, B. 6, 337 (1873). Darstellung am besten analog der von Georg Cohn, J. pr. [2] 61, 547 (1900), gegebenen Vorschrift zur Bereitung von Salicoylanilid.

[3]) Mitbearbeitet von den Herren stud. phil. Wilhelm Münz und Wilhelm Finking †.

[4]) Vgl. A. Pictet und A. Hubert, B. 29, 1191 (1896).

Digitized by Google

Ausgangsmaterial das Chloratom an die Carbonylgruppe gebunden war. Hiermit ist bewiesen, daß dem Salicylophosphorigsäure-chlorid die Formel II zukommt. Die beschriebenen Reaktionen, welche zu diesem Ergebnis geführt haben, verlaufen also im Sinne folgender Gleichungen, in denen Ar den Phenyl- oder Tolylrest bezeichnet:

B. $C_6H_4\begin{cases}COCl\\OPO\end{cases} + 2\,NH_2.Ar = C_6H_4\begin{cases}CO.NH.Ar\\OPO\end{cases} + HCl.NH_2.Ar,$

C. $C_6H_4\begin{cases}CO.NH.Ar\\OPO\end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases}CO.NH.Ar\\OH\end{cases} + PO_2H$ [1]).

Es dürfte sich nun empfehlen, der aus Salicylsäure und Phosphortrichlorid entstehenden Verbindung einen neuen, ihrer Konstitution entsprechenden Namen beizulegen. Mit Rücksicht auf ihre Bildungsweise erschiene ihre Benennung als *O-Phosphoryl*[2])*-salicoyl-chlorid* zweckmäßig; um sie kurz als Abkömmling der metaphosphorigen Säure zu charakterisieren, die bisher nur in Form dieser Reaktionsprodukte aus Phosphortrichlorid und verschiedenen Salicylsäuren bekannt ist, könnte man die Verbindung als *o-Phosphito*[3])*-benzoyl-chlorid* bezeichnen.

Unter Zugrundelegung der neuen Formulierung für das O-Phosphoryl-salicoyl-chlorid lassen sich seine Umwandlungsreaktionen meist wesentlich ungezwungener erklären als bisher[4]), während seine Bildungsweise nicht mehr ohne weiteres verständlich ist. Es schien mithin erforderlich, der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Salicylsäure eine eingehendere Untersuchung zu widmen und diese auch auf die Reaktion zwischen Phosphorpentachlorid und Salicylsäure auszudehnen; denn nach Aufklärung der Konstitution des O-Phosphoryl-salicoyl-chlorides treten diese beiden Umsetzungen in Parallele, wie gleich besprochen werden soll.

---

[1]) Es wird angenommen, daß intermediär entstehende metaphosphorige Säure bereits in statu nascendi durch Wasser unter Bildung des bei dieser Reaktion überraschenderweise auftretenden Phosphins, PH_3, zersetzt wird; denn dieses Gas läßt sich durch Einwirkung von Wasser auf phosphorige Säure, PO_3H_3, nicht herstellen, und etwa gebildetes Phosphortrioxyd müßte sich anders verhalten, z. B. selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas liefern.

[2]) Vgl. Gerhardts Traité de chimie organique IV, 600 (1856).

[3]) Entsprechend einem Vorschlage von Herrn Professor P. Pfeiffer.

[4]) Dies gilt vor allem von seiner Überführung in Salicylo-salicylsäure (Diplosal) nach dem Verfahren der Firma C. F. Boehringer & Söhne: D. R. P. 214044; Friedlaender, Fortschr. d. Teerfarbenfabr. IX, 927; C. 1909, II, 1285.

Digitized by Google

II. Über den Mechanismus der Umsetzung von Phosphorchloriden mit Salicylsäure.

Die beiden aufzuklärenden Reaktionsvorgänge führen zu analog gebauten Verbindungen:

$$\text{II}\quad C_6H_4\begin{matrix}(1)COCl\\(2)OPO\end{matrix}, \qquad \text{III}\quad C_6H_4\begin{matrix}(1)COCl\\(2)OPOCl_2\end{matrix};$$

denn bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure bildet sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck und anschließender Vakuumdestillation eine Verbindung, für welche nur die von R. Anschütz[1]) befürwortete Formel (III) in Frage kommen dürfte. Ihre Entstehung vollzieht sich nach diesem Forscher im Sinne folgender Gleichungen:

D. $HO(2)C_6H_4(1)COOH + PCl_5 = HO(2)C_6H_4(1)COCl + POCl_3 + HCl$,

E. $ClOC(1)C_6H_4(2)OH + POCl_3 = ClOC(1)C_6H_4(2)OPOCl_2 + HCl$.

Wegen der Analogie, welche zwischen den Endprodukten beider Reaktionen besteht, wird man von vornherein geneigt sein, auch für ihre Entstehungsweise eine weitgehende Übereinstimmung anzunehmen. Überträgt man demgemäß die Gleichungen D und E auf die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Salicylsäure, so tritt an Stelle des Phosphoroxychlorids das Phosphoroxychlorür, dessen Existenz bisher nicht mit genügender Sicherheit feststeht. Seine Zwischenbildung bei der Reaktion kann man natürlich dennoch annehmen, jedoch schon deshalb nicht durch den Versuch belegen, weil der von Besson[2]) als Phosphoroxychlorür angesprochene Körper sich kaum in der hierzu notwendigen Menge darstellen lassen dürfte.

Dagegen ist die von R. Anschütz gegebene Erklärung für den Ablauf der Pentachloridreaktion (Gleichungen D und E) der experimentellen Prüfung zugänglich geworden, seit Kopetschni und Karczag[3]) einerseits und Wolffenstein[4]) andererseits Methoden zur Bereitung des Salicoylchlorides kennen gelehrt haben. Man kann mithin feststellen, ob und wie die beiden

---

[1]) A. **346**, 294 (1906).

[2]) Compt. rend. **125**, 771 (1897); C. **1898**, I, 15.

[3]) D. R. P. 262883 und 266351; Friedlaender, Fortschr. d. Teerfarbenfabr. **XI**, 211 und 213; C. **1913**, II, 728 und 1715; B. **47**, 235 (1914).

[4]) D. R. P. 284161; Friedlaender, Fortschr. d. Teerfarbenfabr. **XII**, 667; C. **1915**, I 1290.

Digitized by Google

Verbindungen aufeinander einwirken, durch deren intermediäre Bildung und Umsetzung die Reaktion nach R. Anschütz zustande kommen soll. Der zu diesem Zweck unternommene Versuch verlief folgendermaßen.

Verhalten von Salicoylchlorid gegen Phosphoroxychlorid.

Ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Salicoylchlorid (13,2 g) und Phosphoroxychlorid (13 g) wurde unter allmählicher Temperatursteigerung bis zum Siedepunkt erhitzt. Da hierbei eine Einwirkung beider Verbindungen aufeinander nicht wahrzunehmen war, ließ man das Reaktionsgemenge einige Stunden unter Rückfluß kochen. Auch auf diese Weise konnte jedoch eine Kondensation der beiden Komponenten nicht erzielt werden, wie die anschließend vorgenommene Destillation ergab, bei der das angewandte Phosphoroxychlorid nahezu vollständig zurückerhalten wurde. Das Salicoylchlorid, das bekanntlich nur bei Temperaturen unter 60° beständig ist, hatte sich bei dem Versuch unter Salicylidbildung zersetzt. Der nach Beseitigung des Phosphoroxychlorids im Kolben verbliebene Rückstand ließ sich nämlich selbst unter 9 mm Druck und bei einer Badtemperatur von 180° nicht destillieren und erstarrte nach dem Erkalten zu einer harten, dunkelbraunen Masse. Diese löste sich bis auf einen kleinen, aus Polysalicylid bestehenden Rest in heißem Chloroform, das nach 12-stündigem Stehen prachtvolle Krystalle von Tetrasalicylid-Chloroform abschied. Die Hauptmenge des angewandten Salicoylchlorids hatte sich bei dem Versuch in Disalicylid verwandelt, dessen beide Modifikationen durch die Eigenschaft ausgezeichnet sind, unter dem Einfluß von Ammoniak in das gelbe Disalicoylimid-ammonium[1]) überzugehen. Letztere Verbindung schied sich in reichlicher Menge ab, als man das Filtrat vom Tetrasalicylid-Chloroform mit Ammoniakgas behandelte. Das erhaltene gelbe Ammoniumsalz wurde zu seiner Identifizierung durch Salzsäure in Disalicoylimid übergeführt, welches nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig in Übereinstimmung mit den Literaturangaben[2]) bei 199—200° unter Zersetzung schmolz.

[1]) Vgl. R. Anschütz, B. 52, 1887 und 1888 (1919).

[2]) Vgl. L. Schulerud, J. pr. [2] 22, 289 (1880) und R. Anschütz, B. 52, 1887 (1919).

Digitized by Google

Da hiermit der experimentelle Beweis erbracht ist, daß Salicoylchlorid und Phosphoroxychlorid nicht aufeinander einwirken, so ist man nicht berechtigt, diese beiden Verbindungen als Zwischenprodukte bei der Umsetzung von Salicylsäure mit Phosphorpentachlorid anzusehen. Man wird vielmehr annehmen müssen, daß das Phosphorpentachlorid mit dem Phenolhydroxyl der Salicylsäure reagiert, bevor die Carboxylgruppe angegriffen wird.

Diese Annahme stimmt nun mit der Erklärung vollständig überein, welche R. Anschütz[1]) für die erste Phase der Trichloridreaktion gegeben hat. Daß in der Tat das Phenolhydroxyl mit Phosphortrichlorid leichter reagiert als die am Benzolkern haftende Carboxylgruppe, ist zudem daraus zu entnehmen, daß dieses Reagens bei gewöhnlicher Temperatur zwar auf Phenol einwirkt, nicht aber auf Benzoesäure.[2]) Als die ersten beiden Reaktionsprodukte bei der Umsetzung der Phosphorchloride mit Salicylsäure hat man also die Verbindungen

IV $C_6H_4\begin{matrix}(1)COOH\\(2)OPCl_2\end{matrix}$ und V $C_6H_4\begin{matrix}(1)COOH\\(2)OPCl_4\end{matrix}$

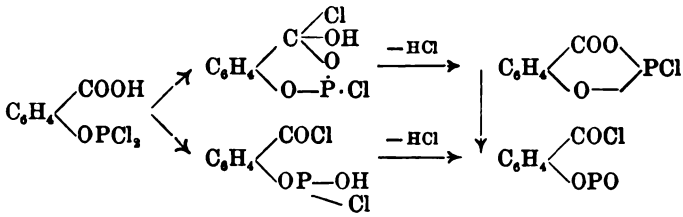
anzusehen. Die Reaktion nimmt ihren Fortgang sodann unter dem Einfluß der großen Verwandtschaft des Phosphors zum Sauerstoff einerseits und des Chlors zum Wasserstoff andererseits, deren Folgeerscheinungen in einer Umgruppierung der Atome des Moleküls und in einer Abspaltung von Chlorwasserstoff bestehen.

In welchen Phasen sich diese Umwandlung vollzieht, dürfte sich schwer entscheiden lassen, da ihr Verlauf durch die gleichzeitig einsetzende Wirkung der genannten beiden Einflüsse kompliziert wird. Die nächstliegenden Möglichkeiten dürfte das nachstehende Schema zur Darstellung bringen, das sich auf die Trichloridreaktion bezieht und völlig analog für die Pentachloridreaktion aufzustellen wäre:

[1]) A. **346**, 368 (1906).

[2]) Siedendes Phosphortrichlorid setzt sich dagegen mit Benzoesäure im Laufe einer Viertelstunde völlig um, wie das Claisen für das Phosphortribromid schon vor Jahren, B. **14**, 2473 (1881), nachgewiesen hat. Auf diesem Wege erhält man bereits nach einmaliger Destillation reines Benzoylchlorid in etwa 60-proc. Ausbeute, was mit Rücksicht auf die dem entgegenstehende Angabe Gattermanns (Praxis des org. Chem., 10. Aufl. S. 135) ausdrücklich festgestellt sei.

Digitized by Google

F. 

Die durch die Annahme bicyclischer Zwischenprodukte gekennzeichnete Auffassung entspricht den neueren Anschauungen über die Reaktionsweise der Carboxylgruppe, wonach man als erste Stufe der Einwirkung der verschiedensten Reagentien eine Addition an der Carbonyldoppelbindung anzusehen hat. Die angenommene Isomerisierung, welche unter Wanderung eines Halogenatoms zur Ringöffnung führt, würde in der organischen Chemie nicht vereinzelt dastehen. Es sei hier nur an die von Erwin Ott[1]) durch Hitze bewirkte Umwandlung der bicyclischen Form des Phthalylchlorids in das monocyclische Isomere erinnert. Die andere in Schema F veranschaulichte Möglichkeit stimmt mit der althergebrachten Erklärungsweise der Einwirkung von Phosphorchloriden auf Carbonsäuren überein, die einen Austausch von Chlor gegen Hydroxyl annimmt. Ferner läßt sich die letztere Auffassung, soweit die Pentachloridreaktion in Frage kommt, ohne weiteres auf die m- und p-Oxybenzoesäure übertragen.

III. Über die Einwirkung der Phosphorchloride auf m- und p-Oxybenzoesäure.

Wie R. Anschütz und George Dunning Moore[2]) gezeigt haben, verhalten sich m- und p-Oxbenzoesäure gegenüber Phosphorpentachlorid beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck und anschließender Vakuumdestillation völlig analog wie Salicylsäure. Für den Mechanismus dieser Reaktionen kann daher das im vorigen Abschnitt Gesagte als Anhalt dienen. Jedoch empfiehlt es sich, besonders wenn man der ersten der dort gegebenen Erklärungsmöglichkeiten zustimmt, in den vorliegenden Fällen einen bimolekularen Reaktionsverlauf anzunehmen; denn bei der m- und p-Oxybenzoesäure kann die ringförmige Ver-

[1]) A. 392, 255, 273 (1912). [2]) A. 239, 333 (1887).

Digitized by Google

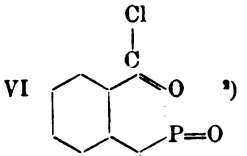
knüpfung zweier Substituenten ein- und desselben Benzolkerns kaum angenommen werden.

In welcher Weise Phosphortrichlorid auf m- und p-Oxybenzoesäure einwirkt, war bisher nicht bekannt, weshalb folgende Versuche angestellt wurden.

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf m- und p-Oxybenzoesäure.[1])

Je etwa 15 g der beiden Oxybenzoesäuren erhitzte man mit der di-äquimolekularen Menge Phosphortrichlorid im Ölbade. Während die p-Oxybenzoesäure hierbei lebhafter reagierte als Salicylsäure, blieb die m-Oxybenzoesäure unverändert, bis die Reaktion bei 120° Badtemperatur an den überhitzten Wandungen des Kolbens eingeleitet war. Nach Beendigung der Umsetzungen unterwarf man der Destillation, bei welcher in beiden Fällen lediglich überschüssiges Phosphortrichlorid überging. Die hiernach verbliebenen Rückstände zeigten übereinstimmend gelbbraune Farbe und firnißähnliche Konsistenz; sie ließen sich weder durch Vakuumdestillation noch in anderer Weise reinigen.

Überraschenderweise lassen sich also unter den Bedingungen, unter denen aus Salicylsäure o-Phosphito-benzoyl-chlorid entsteht, m- und p-Phosphito-benzoyl-chlorid nicht erhalten. Es liegt nahe, das Ausbleiben der erwarteten Reaktionen in der Aufhebung des Einflusses zu suchen, welchen Ortho-Substituenten, wie man annehmen kann, aufeinander ausüben. Man könnte z. B. daran denken, daß die Existenzfähigkeit des o-Phosphito-benzoyl-chlorides auf einem Valenzausgleich zwischen dem Carbonylsauerstoff und dem Phosphoratom gemäß Formel VI beruhe.

VI 

[2])

[1]) Mitbearbeitet von Herrn stud. phil. Hubert Klinz.

[2]) Vgl. die Formulierung des 3,5-Dichlor-salicoyl-chlorides durch R. Anschütz, A. 346, 379 (1906), sowie die von P. Pfeiffer gegebenen Formeln für die aus carbonylhaltigen o-Oxy-benzolderivaten durch Einwirkung von Zinntetrachlorid erhaltenen Substitutionsprodukte, welche als innere Komplexsalze (mit Nebenvalenzring) aufgefaßt werden und denen ebenfalls keine Analoga der m- und p-Reihe entsprechen; A. 398, 137 f. (1913).

Digitized by Google

Im Zusammenhang mit dieser Frage betrachtet, ist es auffällig, daß bisher keine Verbindungen mit Sicherheit bekannt geworden sind, welche den Rest —P:O enthalten und bei denen die Betätigung einer Nebenvalenz seitens des Phosphoratoms ausgeschlossen ist.[1]) Aus diesem Grunde schien es von besonderem Interesse, ob sich die bisher nicht dargestellte Verbindung $C_6H_5O.P:O$, Phosphitobenzol (Metaphosphorigsäurephenylester), welche beiden obigen Forderungen genügen würde, tatsächlich in solchen Fällen nicht bildet, in denen ihre Entstehung zu erwarten wäre.

Versuche zur Prüfung der Existenzfähigkeit des Phosphitobenzols, $C_6H_5O.P:O$.

Der einfachste Weg zur Darstellung des Phosphitobenzols schien auf der Einwirkung von wasserfreier Oxalsäure auf Phenoxyl-phosphor-dichlorid zu beruhen:

G. $$C_6H_5OPCl_2 + (CO_2H)_2 = C_6H_5OPO + 2HCl + CO_2 + CO.$$

12,8 g wasserfreie Oxalsäure erhitzte man mit der äquimolekularen Menge (27,8 g) Phenoxyl-phosphor-dichlorid[2]) so lange auf 80—90°, bis die unter lebhafter Gasentwicklung verlaufende Umsetzung beider Substanzen beendet war. Das entstandene Reaktionsprodukt ließ sich selbst unter 16 mm Druck und bei einer Badtemperatur von 200° nicht destillieren. Bei weiterer Temperatursteigerung zersetzte es sich unter Abscheidung einer rotbraunen Substanz.

Ein zweiter möglicher Weg zur Synthese des Phosphitobenzols bestand in der Umsetzung von Benzoesäure mit Phenoxyl-phosphor-dichlorid. Hierbei mußte neben Benzoylchlorid Phosphitobenzol entstehen, wenn sich der Vorgang in Analogie zu der in Schema F dargestellten intramolekularen Reaktion nach H abspielte.

H. $$\begin{matrix} C_6H_5.COOH \\ C_6H_5.OPCl_2 \end{matrix} \xrightarrow{-HCl} \begin{matrix} C_6H_5.COCl \\ C_6H_5.OPO \end{matrix}.$$

Äquimolekulare Mengen von Benzoesäure (23,5 g) und Phenoxyl-phosphor-dichlorid (37,5 g) wurden durch 2-stündiges Erhitzen auf 90° mit-

[1]) Die Existenz der metaphosphorigen Säure, O:P.OH, kann nicht eher als bewiesen gelten, als bis die von H. J. van de Stadt, Z. physik. Chem. 12, 322; C. 1893, II, 931, gemachten Angaben durch analytische Belege ergänzt sind.

[2]) Darstellung nach R. Anschütz u. W. O. Emery, A. 239, 310 (1887).

Digitized by Google

einander in Reaktion gebracht. Die sodann vorgenommene Vakuumdestillation lieferte eine flüssige und eine bald erstarrende Fraktion, während ein erheblicher Anteil des Reaktionsgemisches als firnißähnliche, nicht weiter verarbeitbare Masse im Kolben zurückblieb. Die flüssige Fraktion, welche in der Hauptsache unter 16 mm Druck bei 81° (Badtemperatur 130°) übergegangen war, bestand aus Benzoylchlorid, wie Geruch, der Siedepunkt bei 760 mm Druck (198°) und das Verhalten gegen Wasser bezeugten. Die erstarrte Fraktion, deren Siedepunkt unter 13 mm Druck bei 164° lag (Badtemperatur 193°), erwies sich als Phenylbenzoat, das zu seiner Identifizierung aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde; es schmolz darauf für sich und mit einem Vergleichspräparat gemischt bei 69—70°.

Genau in der gleichen Weise vollzog sich die Reaktion unter einer Kohlensäureatmosphäre und unter schärfstem Feuchtigkeitsausschluß durch lange, mit Phosphorpentoxyd gefüllte Schutzröhren. Die Destillation wurde in diesem Falle im Hochvakuum ausgeführt.

Der beschriebene Versuch bestätigt also den voraufgegangenen; im übrigen lassen es die in seinem Verlauf entstandenen Reaktionsprodukte als möglich erscheinen, daß bei der Umsetzung das Phosphitobenzol intermediär auftritt und nur wegen seiner großen Unbeständigkeit nicht isoliert werden kann.

Das Ergebnis der beiden zuletzt geschilderten Versuche bildet also eine Stütze für die Anschauung, daß Verbindungen, welche den Rest —P:O enthalten, nicht existenzfähig, oder doch äußerst unbeständig sind, wenn nicht dem Phosphoratom die Möglichkeit zur Betätigung einer Nebenvalenz gegeben ist.

Digitized by Google

Über die Bildung von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen bei der katalytischen Hydrierung von aromatischen und fettaromatischen Carbonylverbindungen;

von *Fritz Straus* und *Hans Grindel.*

Mit 4 Figuren im Text.

[Aus dem Chemischen Institut der Handelshochschule Berlin und dem Organisch-Chemischen Institut der Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingelaufen am 2. August 1924.)

Bei der katalytischen Hydrierung von Benzalacetophenon (I) mit Palladium und Wasserstoff, die uns Benzyl-acetophenon (II) in größeren Mengen liefern sollte, beobachteten wir, daß die Reduktion nach der Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff nicht haltmachte, sondern über den gesättigten Alkohol (III) zum gesättigten Kohlenwasserstoff (IV) weiterging:

I) $C_6H_5.CO.CH{:}CH.C_6H_5$ ⟶ II) $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$ ⟶
III) $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2.C_6H_5$ ⟶ IV) $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$.

Die angewandte Form der Methode war sehr mild; unsere Beobachtungen standen demnach mit den auf diesem Gebiet bekannten Tatsachen wenig im Einklang[1]), selbst bei äußerster

[1]) Aus der umfangreichen Literatur seien nur einige in besonders enger Beziehung stehende Arbeiten angeführt, um die noch herrschende Unsicherheit zu erhärten. So hat Bargellini [C. 1912, I, 286, ferner ebenda 1913, I, 294 und 295, 1914, II, 1191] zahlreiche Methoxylsubstitutionsprodukte des Benzalacetophenons mit Platin bezw. Palladiumschwarz in Äther und Alkohol reduziert, ohne selbst bei höherer Temperatur mehr wie eine Absättigung der Lückenbindungen zu erreichen; ebenso hatte sich nach früheren eigenen Versuchen [F. Straus, A. 393, 300 (1912)] Cinnamylidenacetophenon bei der Anwendung der Skitaschen Methode auf seine Acetonlösung verhalten, und Borsche [B. 44, 2594 (1911) und B. 45, 46 (1912)] beobachtete das gleiche, als er Ketone vom Typus des Dibenzalacetons und Dicinnamyliden-acetons nach Paal reduzierte. Dagegen hat Mannich kürzlich aus Derivaten des β-Amino-propiophenons bei Verwendung von palladinierter Tierkohle in wäßriger Lösung glatt die zugehörigen Aminoalkohole, in einem vereinzelten Fall sogar das Amin selber erhalten [B. 55, 357 und 361 (1922); vgl. auch die Patentanmeldung F. 32690, IV 129 der Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co.]. A. Skita ist ursprünglich

Digitized by Google

Vorsicht im Urteil, zu der das Fehlen wirklich systematisch angestellter Versuche über den Einfluß äußerer Bedingungen auf den Verlauf der katalytischen Hydrierung vielfach noch mahnt.

Wir haben daher eine Reihe von Carbonylverbindungen, die dem Benzyliden- bzw. Benzyl-acetophenon nahestanden, nach unserem Verfahren geprüft und gefunden, daß die Beobachtung nicht vereinzelt steht, daß ihr Geltungsbereich sich aber ganz bestimmt eingrenzen läßt, und daß die zufällig von uns gewählten Reaktionsbedingungen auf sehr feine Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit des Carbonyls bzw. der Hydroxylgruppe anzusprechen scheinen. Die folgende Zusammenstellung möge dies erläutern; sie geht, um den Anschluß an bekannte Erfahrungen und an unsere Versuche zu erleichtern, von den *ungesättigten* Ketonen aus, bezieht aber den Begriff der Reduzierbarkeit *nur auf das Verhalten der sauerstoffhaltigen Gruppe im Molekül, die also nur bei den Ketonen der Gruppe A* (folg. S.), *soweit sie ungesättigt sind, nach Absättigung der Äthylenlücken, über das gesättigte Carbinol zum gesättigten Kohlenwasserstoff weiter abgebaut wird.*

[B. **45**, 3316 (1913)] zu dem Schluß gekommen, daß die Reduktion ungesättigter Aldehyde und Ketone nur in wenigen Ausnahmefällen über die Absättigung der Lückenbindung hinausgeht, und erst die Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel hat ihn in Verbindung mit kolloidalem Platin zu einer allgemein anwendbaren Methode für die gesättigten Ketone geführt [ebenda **45**, 3589 (1913)], **48**, 1486 und 1685 (1916)]. In Eisessiglösung hat dann kürzlich Freudenberg [B. **53**, 1426 (1920) und **56**, 2130 (1923)] ein alkoxyl-substituiertes Benzal-acetophenon, allerdings unter Verwendung seines halben Gewichtes am Platinmohr, in das zugehörige Diphenylpropan übergeführt und hat Hess [B. **54**, 2310 und 3010 (1921)] in der Pyrrolreihe Ketone zu Alkoholen und Kohlenwasserstoffen reduziert. Auch Willstätter [B. **54**, 1420 (1921)] bezeichnet gelegentlich die katalytische Reduktion von Ketonen und Aldehyden als schwierig. Am systematischsten ist wohl von Vavon [A. ch. (IX.) **1**, 144 (1914)] die katalytische Reduzierbarkeit aller Klassen von Carbonylverbindungen untersucht und bei Verwendung von sehr viel Platinschwarz auch in anderen Lösungsmitteln, wie Eisessig, erreicht worden. Auf einzelne seiner Beobachtungen wird noch zurückzugreifen sein. Methoxylsubstitutionsprodukte des Benzyliden-acetons hat schließlich A. Kaufmann [B. **49**, 675 (1916)] mit Palladiumschwarz und Essigäther oder Alkohol zunächst ebenfalls in die gesättigten Ketone übergeführt; einzelne Bemerkungen deuten aber darauf hin, daß die Reduktion hierbei nicht stehen blieb; doch sind die angekündigten Mitteilungen über diese Nebenprodukte noch nicht erschienen.

Digitized by Google

Legt man der Beurteilung überall die zugehörigen *gesättigten* Verbindungen zugrunde, so ergibt sich ein ganz klares Bild: es werden nur solche Ketone und Alkohole angegriffen, bei denen Carbonyl bzw. Hydroxyl in α-Stellung zum aroma-

Zum gesättigten Kohlenwasserstoff

A = reduzierbar	B = nicht reduzierbar
I. $C_6H_5.CO.CH{:}CH.C_6H_5$ Benzal-acetophenon	—
V. $C_6H_5.CO.CH{:}CH.CH_3$ Äthyliden-acetophenon	XIII. $C_6H_5.CH{:}CH.CO.CH_3$ Benzal-aceton
VI. $C_6H_5.CO.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5$ Cinnamyliden-acetophenon	XIV. $C_6H_5.CH{:}CH.CO.CH{:}CH.C_6H_5$ Dibenzalaceton
VII. $C_6H_5.CO.C_6H_5$ Benzophenon	XV. $C_6H_5.CH{:}CH.CO.H$ Zimtaldehyd
VIII. $C_6H_5.CO.CH_3$ Acetophenon	—
IX. $C_6H_5.CO.H$ Benzaldehyd	—
X. p,p-$CH_3O.C_6H_4.CO.CH{:}CH.C_6H_4.OCH_3$ Dimethoxy-benzal-acetophenon	XVI. p,p-$CH_3O.C_6H_4.CH{:}CH.CO.CH{:}CH.C_6H_4.OCH_3$ Dianisal-aceton
XI. p, p-$CH_3O.C_6H_4.CO.C_6H_4.OCH_3$ Dimethoxy-benzophenon	XVII. p-$CH_3O.C_6H_4.CH{:}CH.CO.CH_3$ Anisal-aceton
XII. p-$CH_3O.C_6H_4.CO.CH_3$	—

tischen Kern stehen, d. h., es kommt die durch einseitige Bindung an Phenyl bedingte Änderung im Sättigungszustand des Carbonyls und weiterhin die vielfach beobachtete Aktivität des Hydroxyls bei Abkömmlingen des Benzylalkohols überraschend klar zum Ausdruck.[1]) Besonders überzeugend wirkt die Gegenüberstellung der Ketone V und XIII bzw. VI und XIV, da ihr Molekül aus den gleichen Strukturelementen nur in verschiedener Anordnung aufgebaut ist.

[1]) Die katalytische Hydrierung führt also hier zu den gleichen Schlüssen, die A. Klages [B. 39, 2587 (1906)] aus seinen Beobachtungen bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol gezogen hat. Daß das Verhalten der zur Gruppe B gehörigen Verbindungen etwas kompliziert wird, wenn man den Übergang von den ungesättigten Ketonen mit einbezieht, wird im folgenden noch eingehend zu erörtern sein. Die scharfe Scheidung in die beiden Gruppen wird davon aber nicht berührt. Ob andere Ringsysteme ähnlich wirken, wird untersucht.

Digitized by Google

Dieser, die rein chemische Seite des Problems umfassende allgemeine Gesichtspunkt bietet aber keine Handhabe, auch die von uns gewählten Reaktionsbedingungen abzuwägen und unsere Ergebnisse zu den von anderer Seite vorliegenden abweichenden Beobachtungen in gesicherte Beziehung zu bringen. Nach dieser zweifellos interessanteren Richtung bedürfen unsere Versuche, wie schon hier vorausgeschickt sei, noch der Ergänzung; immerhin glauben wir, daß das eingangs gebrauchte summarische Urteil, das unsere Methode, wenigstens an dem Maßstab des bisher Bekannten gemessen, als mild bezeichnete, zu Recht besteht.[1])

Wir arbeiteten bei Zimmertemperatur und ohne Überdruck (wenn man von der Niveausäule der Meßröhre absieht, deren Wasserhöhe bei günstigstem Stande 50 cm betrug), und benutzten als Lösungsmittel, zunächst mit Rücksicht auf die Löslichkeitsverhältnisse der zuerst untersuchten Ketone, durch Destillation über Permanganat gereinigtes Aceton. Gerade diesem Lösungsmittel weisen aber zahlreiche Angaben in der Literatur einen wenig günstigen Einfluß zu.[2]) Einen Angriff des Acetons selbst haben wir nie feststellen können. Als Katalysator diente ferner das im allgemeinen dem Platin unterlegene Palladium[3]) und zwar in relativ sehr geringer Menge[4]) (durchschnittlich $^1/_{100}$ des Gewichtes der angewandten Substanz). Über die Formung des Katalysators ist etwas ausführlicher zu sprechen; sie verweist unsere Arbeitsweise in gewissem Sinne auf eine Art Mittelstellung zwischen der Methodik von Fokin-Willstätter und Paal-Skita, läßt aber ebenfalls kein Moment erkennen, das für eine besonders günstige Wirkung verantwortlich gemacht werden könnte; es müßte sich höchstens herausstellen, daß in dem durch spontane Flockung aus einer Acetonlösung abgeschiedenen Metall eine besonders wirksame Form vorliegt. Wir sind, da wir ursprünglich ja nur rein präparative Ziele verfolgten, von der üblichen Form der Skitaschen Methode ausgegangen, d. h. haben in saurer Lösung mit Gummi als Schutzkolloid gearbeitet und die Lösungen angeimpft; haben dann aber auf das Schutzkolloid ganz verzichtet, als wir feststellten, daß es in Aceton leicht zu Flockungen führt, die Beständigkeit der kolloidalen Lösungen kaum erhöhte, und daß sein

[1]) Die Erweiterung der Versuche unter diesem Gesichtspunkt ist beabsichtigt. F. Straus.

[2]) Vgl. z. B. die Angaben bei Fokin, Ж 39, 607 (1907); Bargellini, C. 1913, I, 294, Paal, B. 44, 1013 (1911); Vavon, A. ch. (IX) 1, 174 (1914).

[3]) Skita, B. 48, 1686 und 1691 (1915). Entgegengesetzte Angaben in einem speziellen Fall fanden wir nur bei Hess, B. 46, 4110 (1913) und bei Ott, A. 425, 325 (1921).

[4]) Über den Einfluß der Katalysatormenge vgl. Houben-Weyl, 2. Auflage, II, 410 und 415; ferner vor allem Skita, B. 48, 1487 und 1685 (1915).

Digitized by Google

Zusatz weder wesentlich die Geschwindigkeit noch das stoffliche Ergebnis beeinflußte.[1]) Die Lösung der zu reduzierenden Ketone wurde daher durchweg einfach mit der abgemessenen Menge wäßriger Palladiumchlorürlösung versetzt und ohne Zusatz einer Impflösung mit Wasserstoff geschüttelt. Auch unter diesen Bedingungen entstanden in kurzer Zeit in allen Fällen kolloidale Lösungen, deren Haltbarkeit bei den einzelnen Ketonen verschieden war.[2]) Am haltbarsten erwiesen sie sich bei den Ketonen der Gruppe B, auf deren Verhalten noch zurückzukommen sein wird und wo deutliche Flockung erst nach Absättigung der Äthylenlücken einsetzte. Bei den übrigen ungesättigten Ketonen flockten die Lösungen allmählich schon während der Aufnahme des ersten Moleküls Wasserstoffs und waren unter allen Umständen klar, wenn die Stufe der gesättigten Ketone erreicht war, so daß in allen untersuchten Fällen die weitere Wasserstoffaufnahme schließlich *mit grob dispersem Metall* erfolgte. Als dritte Gruppe lassen sich schließlich Benzaldehyd, Acetophenon und Benzophenon abtrennen; ihre Lösungen erwiesen sich als die instabilsten und waren durchweg schon nach Aufnahme von etwa 200 ccm Wasserstoff klar geworden; es darf aber nicht vergessen werden, daß sie in Wirklichkeit nicht mit den ungesättigten, sondern den zugehörigen gesättigten Ketonen in Vergleich gestellt werden sollten; diese wurden aber bisher, eine Folge der ursprünglichen Einstellung der Arbeit, nur in ganz wenigen Fällen von uns als Ausgangspunkt für Hydrierungsversuche benutzt und meist nur als Zwischenstufe bei der Reduktion der ungesättigten Ketone unmittelbar weiter hydriert.

Unsere Arbeitsweise bedingt demnach, vor allem im Anfang des Versuchs, eine dauernde Veränderung des Katalysators; sie geht, wie sich unmittelbar beobachten läßt (besonders deutlich, wenn die Flockung sehr plötzlich einsetzte) mit einer Abnahme seiner Wirksamkeit, gemessen an der Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme, parallel. Konstanz in der Wirkung war daher erst zu erwarten, wenn der Katalysator zur Ruhe gekommen war. Da sich diese Veränderungen bei den ungesättigten Ketonen, wie erwähnt, häufig erst abspielen, wenn die erste Stufe des Reduktionsvorgangs ihrem Ende zustrebt, so kann, besonders bei graphischer Darstellung, der Effekt, den der jetzt einsetzende Angriff des Carbonyls bedingt, und der in der gleichen Richtung abnehmender Geschwindigkeit liegt, leicht dadurch etwas in seiner Schärfe verwischt werden.

Die absolute Geschwindigkeit der Aufnahme ist aber auch bei einunddemselben Keton unter tunlichst gleich gehaltenen Bedingungen häufig nicht konstant gewesen. Neben Beispielen wiederholter vorzüglicher Übereinstimmung, denen wir z. B. beim Benzalacetophenon (I) und Äthylidenacetophenon (V) begegneten, und die uns zeitweise an eine Reproduzierbarkeit der Versuche auch in dieser Richtung glauben ließen, begegneten wir auch starken Schwankungen; wir möchten dafür weniger die Konsti-

[1]) Die einzige Ausnahme, die beim Zimtaldehyd beobachtet wurde, wird später besprochen werden.

[2]) Eingehende Angaben über die Erscheinungen bei den einzelnen Ketonen enthält die Dissertation von H. Grindel.

Digitized by Google

tution der betr. Ketone als vorerst unkontrollierbare Beeinflussungsmomente bei der Formung bzw. Umformung des Katalysators verantwortlich machen. Ehe weitere Versuche hier Klärung gebracht haben, dürfen daher die beobachteten quantitativen Unterschiede im Verhalten *verschiedener* Carbonylverbindungen nur mit großer Vorsicht zu ihrem Sättigungszustand in Beziehung gebracht werden und müssen sich Vergleiche auf qualitative Unterschiede im Verlauf der Wasserstoffaufnahme beschränken[1]); die vorliegende Arbeit hat ihre in dieser Richtung liegenden Schlußfolgerungen in erster Linie auf die stoffliche Untersuchung der Reaktionsprodukte gestützt.

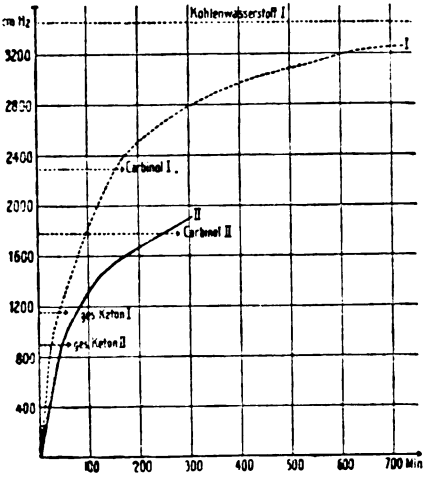


Fig. 1.

I. 10 g Benzal-acetophenon in 80 ccm Aceton u. 10 ccm $PdCl_2$. $t = 18{,}8°$.
II. 10 g p,p-Dimethoxy-benzalacetophenon in 100 ccm Aceton u. 10 ccm $PdCl_2$. $t = 19°$.

Bei der Hydrierung des *Benzal-acetophenons* (I), von der wir ausgegangen sind, heben sich die einzelnen Reaktionsstufen (II—IV, S. 276) deutlich durch eine Abnahme in der Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme (s. Fig. 1) ab, so daß bei einiger-

[1]) Die räumliche Beschränkung, die wir uns im Versuchsteil bei dem vorerst immerhin bedingten Wert des Zahlenmaterials auferlegen mußten, gestattet keine kritische Nachprüfung der hier gegebenen Zusammenfassung unserer Erfahrungen. Es muß dafür auf die Dissertation von Hans Grindel (Berlin 1924) verwiesen werden, wo die einzelnen Hydrierungsversuche in ihrem genauen zeitlichen Verlauf in Form von Tabellen aufgenommen wurden.

Digitized by Google

maßen genauer Dosierung des Wasserstoffs sowohl das Keton, wie der gesättigte Alkohol, auch in größeren Mengen auf diesem Wege bequem zugänglich sind. Für die Darstellung des α,γ-Diphenyl-propylalkohols ist die Methode präparativ wertvoll, da die Reduktion des gesättigten Ketons mit Natrium und Alkohol[1]) wenig glatt verläuft und dem Alkohol stets schon Kohlenwasserstoff beigemengt ist[2]); für die Darstellung des Kohlenwasserstoffs wird man dagegen auf andere Methoden zurückgreifen, da die katalytische Hydrierung bei dieser letzten Stufe schon recht stark verlangsamt ist. Die Eliminierung des Hydroxyls verläuft zweifellos als direkte Substitution und nicht über die Zwischenstufe eines durch Wasserabspaltung gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffs, wie es Clemmensen[3]) bei der nach ihm benannten Methode annimmt. Wenigstens konnten wir feststellen, daß, wenn die Reduktion rechtzeitig unterbrochen wird, gebildetes Carbinol auch bei längerem Stehen über dem Katalysator nicht verändert wird, und daß keinerlei Stoffe von ungesättigtem Charakter sich als Beimengung nachweisen lassen.

Acetophenon und *Benzophenon*, als einfachste Typen der aromatischen Ketone, konnten wir ebenfalls hydrieren und über die zugehörigen Alkohole bis zu Äthylbenzol bzw. Diphenylmethan abbauen. Allerdings erfolgte die Wasserstoffaufnahme verhältnismäßig langsam, langsamer jedenfalls, wie wir sie von der Reduktion des Benzylacetophenons gewohnt waren, und beim Acetophenon stets wieder träger wie beim Benzophenon.[4]) Wieweit hier rein konstitutionelle Momente mitsprechen, soll noch untersucht werden, um so vielleicht eine Grundlage für die Beurteilung feinerer Unterschiede im Sättigungszustand des Carbonyls zu gewinnen.

---

[1]) Klages u. Allendorf, B. 31, 998 (1898).

[2]) Exp. Einzelheiten s. in der Dissertation von Hans Grindel.

[3]) B. 46, 1839 (1913); auch das im folgenden beschriebene Verhalten des Benzhydrols stützt unsere Annahme.

[4]) Dieser Unterschied entspräche bis zu einem gewissen Grade den Beobachtungen von A. Klages (a. a. O.) bei der Reduktion beider Ketone mit Natrium und Alkohol, wobei Benzophenon in Diphenylmethan, Acetophenon unter den gleichen Bedingungen in Phenyl-methyl-carbinol übergeht. Über das Verhalten des Benzyl-acetophenons bei der Reduktion nach dieser Methode s. oben.

Digitized by Google

Auch der *Benzaldehyd* brachte eine gewisse Überraschung. Daß wir ihn über Benzylalkohol zu Toluol abbauen konnten, war nach dem Vorangehenden zu erwarten; nicht aber, daß der Alkohol, wie wir feststellten, derart leicht reduziert wird, daß bereits Toluol in erheblicher Menge gebildet ist, während noch unangegriffener Aldehyd vorliegt, und daß in Übereinstimmung damit der Alkohol mit der gleichen Geschwindigkeit angegriffen wird, wie der Aldehyd. Dem widersprechen auch Angaben in der Literatur.[1]) Es scheint also hier der Einfluß, der sich auf die relative Stellung von Carbonyl und Hydroxyl zum Phenylkern gründet, überlagert durch einen zweiten, der mit dem primären Charakter des gebildeten Carbinols zusammenhängt, denn bei Ketonen trat eine ähnliche Erscheinung erst unter dem Einfluß bestimmter Kernsubstitution ein[2]) und tertiäre Carbinole, wie z. B. Diphenyl-methyl-carbinol, ließen sich unter den gewählten Bedingungen überhaupt nicht reduzieren.[3])

Von weiteren untersuchten ungesättigten Ketonen schließen sich Äthyliden-acetophenon (V) und Cinnamyliden-acetophenon (VI) dem Benzal-acetophenon in ihrem Verhalten an. Aus dem ersteren ist der zugehörige Alkohol, das Phenyl-propyl-carbinol $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_3$ (XVIII) und n-Butylbenzol dargestellt worden; im zweiten Fall haben wir uns mit dem Abbau zum 1,5-Diphenyl-pentan $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$ (XIX)

---

[1]) Siehe A. Skita, B. 481, 1493 (1915). Danach bleibt mit Platin in wäßrigem Alkohol die Hydrierung bei der Aufnahme von einem Molekül Wasserstoff unter Bildung des Alkohols stehen und geht erst bei höherer Platinkonzentration in Eisessiglösung weiter zu Toluol, aber auch unter diesen Umständen mit scharfen Absätzen der Geschwindigkeitskurve. Ein näherer Vergleich der Hydrierungsbedingungen ist nicht ohne Interesse, weil er zeigt, auf wie unsicherer Grundlage vorerst ein Vergleich verschiedener Reaktionsbedingungen bei katalytischen Hydrierungen steht und wie gründliche Arbeit hier noch not tut, in ähnlicher Weise, wie sie von Willstätter für die Aufklärung der Naphthalinhydrierung geleistet worden ist. Z. B. betrug bei unseren Versuchen die Palladiummenge nur etwa $^1/_3$ der von Skita angewandten Platinmenge, das Metall war von Anfang an geflockt, die Geschwindigkeit nicht unerheblich *größer* wie die von Skita angegebene.

[2]) s. S. 292.

[3]) Auch das sonst verhältnismäßig leicht reduzierbare Triphenyl-carbinol blieb unverändert.

Digitized by Google

begnügt[1]); für beide Ketone läßt aber der Verlauf der Wasserstoffaufnahme keinen Zweifel, daß auch die Zwischenstufen, auf deren Isolierung wir verzichteten, ohne Schwierigkeit zu fassen sein werden.

Die Reduktion des Cinnamyliden-acetophenons bis zum gesättigten Kohlenwasserstoff steht im Widerspruch mit Erfahrungen, die der eine von uns[2]) selbst über dieses Keton mitgeteilt hat und nach denen auch unter gelindem Überdruck die Wasserstoffaufnahme nach Absättigung der Äthylenlücken zum Stillstand kam. Das verwendete Lösungsmittel war damals das gleiche; wir haben jetzt durch besonderen Versuch festgestellt, daß unter sonst gleichen Bedingungen auch bei Zusatz von Gummi als Schutzkolloid die Reduktion weiterging. Als einzig greifbarer Unterschied beider Versuchsanordnungen bleibt demnach nur, daß s. Zt. das Reduktionsgefäß unmittelbar an die Bombe angeschlossen war, während jetzt der Wasserstoff vorher mit dem Sperrwasser von Vorrat- und Meßgefäß in Berührung stand[3]); es liegt nach den Erfahrungen von Willstätter[4]) daher nahe, auch auf einen eventuellen Unterschied im Sauerstoffgehalt die Aufmerksamkeit künftiger Versuche zu richten.

Zu diesen beiden Ketonen bilden nach der gegebenen Übersicht *Benzal-* und *Dibenzal-aceton* (XIII u. XIV) als nicht weiter reduzierbare Ketone im Sinne dieser Arbeit den ausgesprochenen Gegenpol. Der Unterschied im Verlauf der Wasserstoffaufnahme ist für das ganze Problem so charakteristisch, daß er besser graphisch dargestellt sei (s. Fig. 2 u. 3).

Gleichzeitig ist eine unter Gummizusatz durchgeführte Hydrierung des Dibenzalacetons mit aufgenommen; wesentlich ist die Bedeutungslosigkeit des Zusatzes für den qualitativen Verlauf, der Minderung der Geschwindigkeit darf dagegen nach den früheren Ausführungen keine allzu große Bedeutung beigelegt werden.

Mit der Bezeichnung „nicht weiter reduzierbar" ist das Verhalten beider Ketone erschöpfend jedoch nur gekennzeichnet, wenn man die gesättigten Ketone zugrunde legt, die tatsächlich

---

[1]) Borsche hat den gleichen Kohlenwasserstoff erhalten, indem er das durch katalytische Reduktion nach Paal erhaltene gesättigte Keton nach Clemmensen weiter reduzierte [B. 52, 2077 (1919)], oder es erst mit Natrium und Alkohol zum Carbinol reduzierte, daraus Wasser abspaltete und erst den ungesättigten Kohlenwasserstoff wieder katalytisch hydrierte [ebenda 45 3722, (1912)].

[2]) a. a. O.

[3]) Siehe die Angaben über die Apparatur im Versuchsteil.

[4]) B. 56, 1388 (1923).

Digitized by Google

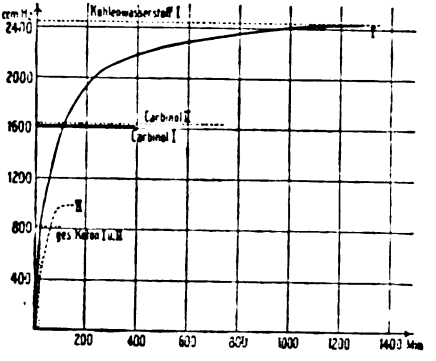


Fig. 2.

I. 5 g Äthyliden-acetophenon in 40 ccm Aceton u. 5 ccm $PdCl_2$. $t = 15{,}7°$.

II. 5 g Benzal-aceton in 45 ccm Aceton u. 5 ccm $PdCl_2$. $t = 18{,}6°$.

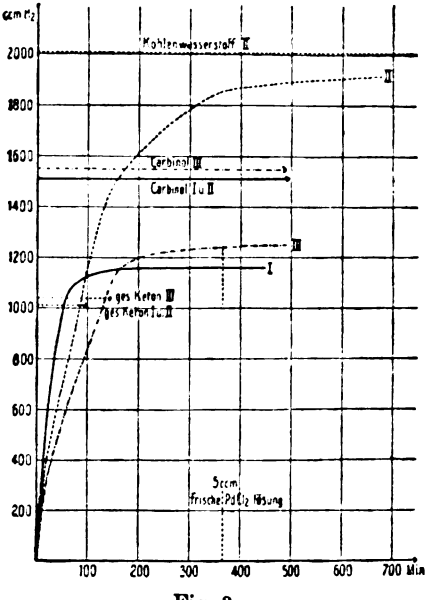


Fig. 3.

I. 5 g Dibenzal-aceton in 65 ccm Aceton u. 5 ccm $PdCl_2$. $t = 15°$.

II. 5 g Cinnamyliden-acetophenon in 60 ccm Aceton u. 5 ccm $PdCl_2$. $t = 14{,}2°$.

III. 5 g Dibenzal-aceton und 5 ccm. $PdCl_2$ + 0,5 ccm Gummilösung. $t = 21{,}8°$.

Digitized by Google

keinen Wasserstoff aufnehmen.[1]) Verfolgt man aber, wie bei unseren Versuchen, die Wasserstoffaufnahme vom ungesättigten Keton aus, so wurde regelmäßig, wie auch die Kurven erkennen lassen, *mehr* wie ein Molekül Wasserstoff aufgenommen, bis die Reaktion, dann auffallend plötzlich, zum Stillstand kam und sich auf keine Weise wieder in Gang bringen ließ. Dementsprechend ist die Bildung kleiner Mengen der Carbinole $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$(XX) u. $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.C_6H_5$(XXI)

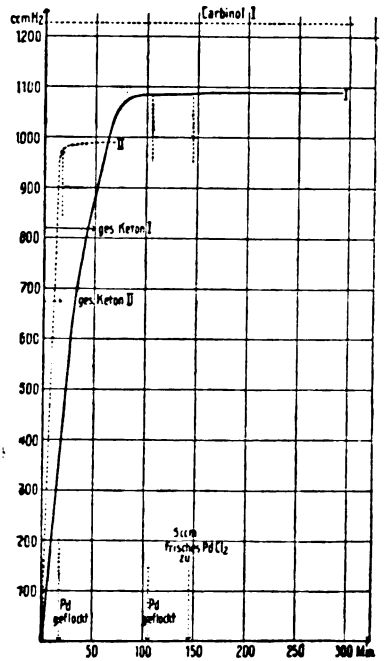


Fig. 4.

I. 5 g Dianisal-aceton in 85 ccm Aceton u. 5 ccm $PdCl_2$. $t = 20{,}3°$.
II. 5 g Anisal-aceton in 40 „ „ „ 5 „ $PdCl_2$. $t = 16{,}5°$.

nachgewiesen worden. Der Mehrverbrauch ist sogar von recht konstanter Größenordnung und bewegt sich bei beiden Ketonen um $^1/_5$ Molekül. Hier liegt nichts Zufälliges vor, denn die Er-

[1]) Vavon hat (a. a. O.) Benzylaceton mit sehr viel Platin in Äther zu Phenylbutanol glatt reduziert; weiterer Wasserstoff ging in den Kern und ließ das Hydroxyl intakt.

Digitized by Google

scheinung wiederholte sich mit gleicher Schärfe bei den methoxylierten Ketonen XVI und XVII (s. Fig. 4); nur lag der Punkt, bei dem die Überreduktion zum Stillstand kam, wesentlich höher und schwankte bei verschiedenen Versuchen zwischen $^5/_{10}$ bis $^7/_{10}$ Molekülen. Es bot hier auch keine Schwierigkeit, die bisher unbekannten gesättigten Carbinole $CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$ (XXII) und $CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.C_6H_4.OCH_3$ (XXIII) in entsprechender Menge rein zu isolieren. Sonst aber ganz das gleiche Bild: keine Wasserstoffaufnahme durch das isolierte gesättigte Keton und die Unmöglichkeit, die einmal zum Stillstand gekommene Reaktion auch mit frischem Katalysator wieder in Gang zu bringen. Wurde sie beim Anisal-aceton nach der Aufnahme von einem Mol. Wasserstoff unterbrochen, so war noch ungesättigtes Keton nachzuweisen Wir nehmen an, daß die Bildung der gesättigten Ketone in üblicher Weise über eine 1,4-Addition des Wasserstoffs verläuft, während die Carbinole hiervon unabhängig durch 1,2-Addition entstehen, der die Weiterreduktion der ungesättigten Alkohole an der Kohlenstoff-Lückenbindung folgt.[1])

$$R.CH{:}CH.CO.R_1 \begin{cases} [R.CH_2.CH{:}C(OH).R_1] \rightarrow R.CH_2.CH_2.CO.R_1 \\ [R.CH{:}CH.CH(OH)R_1] \rightarrow R.CH_2.CH_2.CH(OH)R_1 \end{cases}.$$

Da nachgewiesen ist, daß die isolierten gesättigten Ketone unter den gewählten Bedingungen beständig sind, gestattet die Mehraufnahme von Wasserstoff bzw. die Menge der gebildeten Carbinole in ähnlicher Weise die Geschwindigkeit abzuschätzen, mit der diese beiden Vorgänge nebeneinander verlaufen, wie es Kohler[2]) mit Hilfe der magnesiumorganischen Verbindungen gelungen ist.

Zieht man die von ihm aufgestellte Tabelle zum Vergleich heran, so sind es die gleichen Ketone, welche in beiden Fällen dazu neigen, mit dem Carbonyl allein zu reagieren. Für den von uns beobachteten Einfluß des

[1]) Bei den doppelt ungesättigten Ketonen, wie Dibenzalaceton, tritt eine Komplikation natürlich dadurch ein, daß noch festzustellen wäre, ob eine teilweise Addition in 1,2-Stellung mit der Aufnahme des ersten, oder des zweiten Wasserstoff-Moleküls in Konkurrenz tritt, d. h., ob die Carbinole $R.CH{:}CH.CH(OH).CH{:}CH.R$ oder $R.CH_2.CH_2.CH(OH).CH{:}CH.R$ als die Carbinolbildung bedingende Stufe anzunehmen sind. Über geringe Mengen offenbar hochmolekularer Nebenprodukte, welche die Reduktion dieser Ketone begleiten, siehe den Versuchtsteil.

[2]) C. 1908, I, 226.

Digitized by Google

paraständigen Methoxyls findet sich bei Kohler kein zum Vergleich geeignetes Material; im Zusammenhang mit dem, was im folgenden noch über die Wirkung dieses Substituenten auf den Reaktionsverlauf zu sagen sein wird, halten wir eine derartige Beeinflussung der Atomgruppierung $R.CH:CH.CO.R_1$ aber für durchaus möglich. Bei den zur Gruppe A gehörigen ungesättigten Ketonen, bei denen also das gesättigte Keton selbst zum Carbinol weiter reduziert werden kann, sind derartige Schlüsse durch Verfolgung der möglichen Überreduktion natürlich nicht zu ziehen. Aus dem am besten untersuchten Benzalacetophenon (I) entsteht aber das gesättigte Keton derart glatt, wenn man nach Aufnahme von einem Molekül Wasserstoff unterbricht, daß 1,2-Addition, wenn überhaupt, nur in äußerst geringem Maße eintreten kann, wieder in Übereinstimmung mit dem Verhalten, das Kohler für dieses Keton bei der Umsetzung mit magnesiumorganischen Verbindungen festgestellt hat.

Eine weitere Stütze findet diese Erklärung in dem Verhalten des *Zimtaldehyds*. Dieser bildet, ähnlich wie bei der Grignardierung[1]) und bei der Umsetzung mit Phosphorpentachlorid[2]), auch hier das andere Extrem, und nahm Wasserstoff ausschließlich in 1,2-Stellung, d. h. unter ausschließlicher Beteiligung des Carbonyls auf.[3]) Das Verhalten des Aldehyds, wie wir es bei der Reduktion unter den von uns gewählten Bedingungen beobachteten, wird durch das folgende Schema gegeben:

$$C_6H_5.CH:CH.CHO$$

$$\downarrow$$

$$[C_6H_5.CH:CH.CH_2OH] \text{ (XXIV)}$$

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2OH \text{ (XXV)} \quad [C_6H_5.CH:CH.CH_3] \rightarrow C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$$

etwa 70 Proc. (XXVI) etwa 12 Proc.

In ihm *fehlt gänzlich der Hydrozimtaldehyd* $C_6H_5.CH_2.CH_2.CHO$, dessen Bildung wir zu unserer großen Überraschung nicht nachweisen konnten. Es gründet sich im übrigen auf die folgenden experimentellen Feststellungen: Die Wasserstoffaufnahme kommt *erst nach Aufnahme von über 2 Molekülen zum Stillstand, ohne daß sich eine Reaktionsstufe durch Änderung der Geschwindigkeit heraushebt.* Weder Hydrozimtaldehyd noch Hydrozimtalkohol

---

[1]) Kohler, Am. chem. Journ. **31**, 642 (1904).

[2]) Straus, A. **393**, 245 (1912).

[3]) Glatte Reduktion des Zimtaldehyds zu Zimtalkohol erreicht man nach einem sehr merkwürdigen, von der B. A. S. F. patentierten Verfahren, bei dem der gebildete Alkohol unter den gewählten Bedingungen beständig ist (Patentanmeldung B. 98023, Kl 12o v. 11. 5. 22).

Digitized by Google

nehmen Wasserstoff auf, der Alkohol kann also weder aus dem gesättigten Aldehyd entstanden sein, noch auch als Zwischenstufe die Bildung des gesättigten Kohlenwasserstoffs verursachen. Dagegen wurde Zimtalkohol (XXIV) rascher wie der Aldehyd hydriert und lieferte Hydrozimtalkohol[1]) und Propylbenzol in ungefähr den gleichen Verhältnissen, wie sie auch aus dem Aldehyd entstanden; die katalytische Hydrierung führte also zu den gleichen Ergebnissen, wie sie Rügheimer[2]) und Klages[3]) bei dem ungesättigten Alkohol mit Natriumamalgam bzw. Natrium und Alkohol erzielten. Wurde schließlich die Hydrierung nach der Aufnahme von nur einem Molekül Wasserstoff unterbrochen, so war neben unverändertem Zimtaldehyd wieder nur Propylbenzol und Hydrozim*talkohol* gebildet. Damit ist die ausschlaggebende Rolle des *Zimtalkohols* für den Reduktionsverlauf bewiesen, obwohl wir ihn selbst, auch bei beschränkter Wasserstoffzufuhr, nicht haben nachweisen können.[4]) Die leichte, vor Absättigung der Lückenbindung einsetzende Eliminierung des Hydroxyls, die zunächst zu Propenyl-benzol (XXVI) führt, tritt an die Seite zahlreicher anderer Reaktionen, bei denen eine lockere Bindung und eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit von an den Cinnamenylrest gebundenen Radikalen zu beobachten ist[5]) und findet, wie wir auch in anderen Fällen feststellen konnten[6]), in dem primären Charakter des Hydroxyls noch besondere Unterstützung.[7]) Die Reduzierbarkeit des Propenylbenzols noch einmal besonders festzustellen, hielten wir für

[1]) Siehe auch Straus u. Berkow, A. 401, 151 (1913).

[2]) A. 172, 123 (1874).

[3]) B. 39, 2587 (1906), vgl. hierzu auch die Reduktion des Geraniols bei Willstätter, B. 41, 1478 (1908).

[4]) Es treten zwar stets in geringer Menge (bis zu 10 Proc.) höher siedende ungesättigte Rückstände auf, in denen nach ihrem Siedepunkt der Alkohol hätte enthalten sein können, doch war aus ihnen weder das Dibromid, noch das Phenylurethan (C. 1910, I, 1720) krystallisiert zu erhalten. Möglicherweise sind in ihnen auch höher molekulare Produkte enthalten, die auf Pinakonbildung zurückgehen.

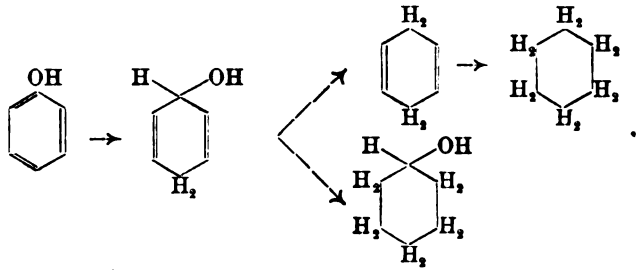
[5]) Vgl. z. B. Klages, s. a. O.; Straus, B. 42, 2168 (1909); A. 393, 253 (1912) u. a.; v. Braun, B. 56, 538 (1923) u. A. 436, 299 (1924).

[6]) s. S. 283.

[7]) Darauf führen wir zurück, wenn aus den ungesättigten sekundären Alkoholen, die aus Ketonen durch 1,2-Addition hervorgehen (s. oben), keine Kohlenwasserstoffe, sondern nur gesättigte Alkohole entstanden.

Digitized by Google

überflüssig. Zimtaldehyd muß also nach der in dieser Arbeit getroffenen Einteilung der Gruppe B der nicht reduzierbaren Carbonylverbindungen zugeteilt werden, da nur ein Seitenweg Veranlassung zur Bildung des gesättigten Kohlenwasserstoffs gibt. Das Verhalten des ungesättigten Alkohols scheint uns ferner für gewisse Erscheinungen bei der katalytischen Reduktion aromatischer Hydroxylverbindungen von Bedeutung zu sein. Wenn z. B. bei der Bildung von Cyclohexanol aus Phenol Cyclohexan als Nebenprodukt entsteht, so braucht nicht Wasserabspaltung aus dem fertig gebildeten Alkohol die Ursache zu sein, sondern die Nebenreaktion kann ihren Ausgangspunkt von einem Zwischenprodukt nehmen, das zum Teil erst das Hydroxyl verliert, ehe Absättigung der Lückenbindung erfolgt.[1])



Unsere Beobachtungen und Schlußfolgerungen über das Verhalten des Zimtaldehyds bei der katalytischen Hydrierung unterscheiden sich in sehr wesentlichen Punkten von dem, was darüber bisher durch die Untersuchungen von A. Skita[2]) bekannt geworden ist.

Danach kommt, mit Palladium und Gummi in wäßrig-alkoholischer Lösung, die Hydrierung nach Aufnahme von *einem* Molekül zum Stillstand und bildet 90 Proc. Hydrozimtaldehyd und zu 10 Proc. Zimtalkohol. Die Beständigkeit des ungesättigten Alkohols, dessen selbständige Reduzierbarkeit Skita ebenfalls feststellte[3]), führte ihn zu der Annahme, daß für die einzelnen Reduktionsstufen verschiedene Doppelverbindungen aus Katalysator und organischer Substanz notwendig sind, und daß deren Existenz

[1]) Vgl. hierzu auch Willstätter und Hatt, B. 45, 1475 (1912), wo ebenfalls auf die Möglichkeit des Zusammenhangs beider Erscheinungen hingewiesen ist.

[2]) B. 48, 1691 (1915). Die Methode ist als Darstellungsmethode für Hydrozimtaldehyd in das Handbuch von Houben-Weyl übergegangen, s. 2. Auflage, S. 414.

[3]) A. a. O. S. 1489.

Digitized by Google

an bestimmte Konzentration der Lösung gebunden sein soll. In Eisessig mit Platin[1]) verläuft die Hydrierung demgemäß ebenfalls entweder quantitativ zum Hydrozimtaldehyd, oder, deutlich abgestuft, zum Hydrozimtalkohol und weiter zum kernhydrierten Alkohol. Die Bildung von Propylbenzol ist hierbei ebenfalls beobachtet, aber zum Reduktionsverlauf nicht in bestimmte Beziehung gebracht worden. Es nimmt also nach den Versuchen von Skita in dem Reduktionsschema des Zimtaldehyds der *Hydrozimtaldehyd* die Stelle ein, die wir selbst dem Zimtalkohol zuschreiben müssen, während wir den hydrierten Aldehyd überhaupt unter den Reduktionsprodukten nicht auffanden.

Diese vollkommene Verschiebung des Reduktionsverlaufs durch verhältnismäßig geringfügige Änderungen der Versuchsbedingungen — wir sehen dabei von der Hydrierung mit Platin und Eisessig, mit der wir uns nicht weiter beschäftigt haben, ab — machte es wünschenswert, sie ganz sicher zu stellen, und wenn möglich, in ihrer Abhängigkeit bestimmter zu fixieren. Zu unserer Überraschung ist es uns aber nicht gelungen, den von Skita beobachteten Verlauf der Hydrierung zu reproduzieren, trotzdem wir seine genauen Angaben, mit Ausnahme des Überdrucks, den unsere Apparatur nicht gestattete, genau einzuhalten suchten.[2]) Die Wasserstoffaufnahme machte, ohne deutliche Abstufung, erst halt, als annähernd *zwei* Moleküle aufgenommen waren (ging also nicht ganz so weit, wie bei unserem Verfahren). Hauptprodukt war wieder Hydrozimt*alkohol*, Propylbenzol fehlte jedoch und Hydrozimtaldehyd konnte mit etwa 20 Proc. Ausbeute isoliert werden. Wurde vorzeitig nach der Aufnahme von genau *einem* Molekül abgebrochen, *so war reichlich unveränderter Zimtaldehyd vorhanden*, daneben in der Hauptsache wieder Hydrozimt*alkohol* und nur etwa 10 Proc. Hydrozimtaldehyd; Zimtalkohol war nicht mit Sicherheit nachzuweisen, wenn auch gewisse Beobachtungen auf seine Anwesenheit hindeuten. Wir vermögen von unserer Seite diesen Widerspruch nicht aufzuklären[3]); es bleibt dagegen auch bei

[1]) B. 48, 1489 und 1692 (1915).

[2]) Wegen dieser Widersprüche sind diese Versuche in den Versuchsteil aufgenommen; genaue Angaben, vor allem über den zeitlichen Verlauf der Wasserstoffaddition finden sich in der Dissertation von Herrn Grindel.

[3]) Wie uns Herr Kurt Hess, mit dem wir gelegentlich über unsere Versuche gesprochen haben, mitteilt, ist auch ihm die katalytische Hydrierung des Zimtaldehyds zu Hydrozimtaldehyd nicht geglückt (Privatmitteilung).

Digitized by Google

unseren Versuchen festgestellt, daß durch die Unterschiede in dem von Skita und von uns eingeschlagenen Verfahren, die im wesentlichen im Wechsel des Lösungsmittels und auf der Verwendung des Schutzkolloids beruhen, tatsächlich eine gewisse Beeinflussung der Reaktion, und zwar in dem Sinne eingetreten ist, daß eine geringe 1,4-Addition zu Hydrozimtaldehyd die 1,2-Addition zu Zimtalkohol begleitete, daß die Reaktion Zimtalkohol → Propenylbenzol aber ganz ausblieb.

Die Untersuchung ist schließlich, wieder zunächst durch präparative Wünsche getrieben, noch auf Ketone beider Gruppen mit Methoxyl in para-Stellung ausgedehnt worden, und hat mit Sicherheit eine Beeinflussung des Reduktionsverlaufs durch die Substitution aufgedeckt, die *an den gesättigten Carbinolen einsetzt.* In den drei untersuchten Fällen, dem p-Methoxy-phenyl-methylcarbinol, dem p,p-Dimethoxy-benzhydrol und dem p,p-Dimethoxydiphenylpropylalkohol (XXVIII) wird das Hydroxyl viel leichter durch Wasserstoff ersetzt, wie bei den nicht substituierten Alkoholen, d. h., es kommt hierin die gleiche gesteigerte Reaktionsfähigkeit oder geringere Haftfestigkeit zum Ausdruck, die auch in anderen Fällen und auch für andere an den Anisylrest gebundene Radikale[1]) häufig beobachtet worden ist. Das hat zur Folge, daß bei der Hydrierung der ungesättigten bzw. gesättigten Ketone sich die Carbinolstufe in der Geschwindigkeit nicht mehr deutlich genug abhebt, und daß demgemäß die Bildung des Kohlenwasserstoffs bereits eingesetzt hat, ehe der Angriff des Carbonyls beendet ist, selbst wenn man an dem der Carbinolbildung entsprechenden Punkte die Wasserstoffaufnahme unterbricht. Ausgehend vom *Dimethoxybenzophenon* konnte das Carbinol überhaupt nicht gefaßt werden, statt dessen wurde nur Kohlenwasserstoff neben der molekularen Menge unveränderten Ketons erhalten; die Zeitkurve der Wasserstoffaufnahme verlief daher an dieser Stelle geradlinig und das Hydrol ließ sich mit ungefähr der gleichen Geschwindigkeit hydrieren, wie das Keton. Bei der Hydrierung des *Dimethoxy-benzalacetophenons* hat mit 2 Molekülen Wasserstoff das Carbinol aus dem Gemenge mit dem gesättigten Keton und dem durch Weiterreduktion gebildeten Kohlenwasserstoff wenigstens isoliert werden können,

[1]) S. z. B. Straus und Hüssy, B. 42, 2172 (1909); H. Schmidt, A. 421, 188 (1920) u. a. m.

Digitized by Google

$$CH_3O.C_6H_4.CH{:}CH.CO.C_6H_4.OCH_3 \xrightarrow{(XXVII)} CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4.OCH_3 \rightarrow$$
$$CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH(OH).C_6H_4.OCH_3 \xrightarrow{(XXVIII)} CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_4.OCH_3 \xrightarrow{(XXIX)};$$

als Darstellungsmethode kommt das Verfahren aber nicht in Frage, so daß dieses Carbinol vorerst, da auch andere Methoden in ihrer Anwendung auf diesen speziellen Fall versagten, schwer zugänglich bleibt. Ganz ähnlich verhielt sich *Acetyl-anisol* (XII).

Einen entsprechenden Einfluß des Methoxyls auf die Angreifbarkeit der Äthylenbindung und des Carbonyls haben wir dagegen nicht feststellen können; sicherlich kann er nicht derart ausgesprochen sein, denn die drei Ketone nahmen mit der gleichen oder sogar mit geringerer Geschwindigkeit Wasserstoff auf, wie die nicht substituierten Verbindungen.[1]) Auch bei den methoxylsubstituierten Ketonen XVI und XVII der Gruppe B wurde ähnliches festgestellt (s. Fig. 1 und 4). Wie sich hier der Einfluß des Methoxyls auf das Verhältnis von 1,4- und 1,2-Addition geltend macht, ist bereits an einer früheren Stelle besprochen worden.

Versuchsteil.[2])

Der verwendete Wasserstoff war Elektrolytwasserstoff der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron[3]); er wurde ohne weitere Reinigung aus einem Gasometer über eine Meßröhre dem Reduktionsgefäß zugeleitet, kam also ohne Überdruck und feucht zur Verwendung. Das Aceton, technisches Rein-aceton, wurde zunächst über eine Kolonne fraktioniert, dann so lange über fein gepulvertem Permanganat gekocht, bis die violette Farbe auch bei längerem Kochen bestehen blieb, schließlich nach Zugabe von Kaliumcarbonat über eine Kolonne nochmals destilliert. Die verwendete Palladiumchlorürlösung war 1,5-proc.[4]) Die angegebenen Temperaturen sind mittlere Raumtemperaturen während des Versuchs; sie wurden auch den theoretischen Berechnungen zugrunde gelegt. Die höchste und niederste jeweils beobachtete Temperatur ist in Klammern beigesetzt. Die Abweichungen

[1]) Über die vorerst noch gebotene Vorsicht bei derartigen Vergleichen s. S. 281. Bei den methoxylsubstituierten Ketonen fällt der Gegensatz zu den Beobachtungen von Bargellini (C. 1914, II, 1191) besonders auf.

[2]) Bei einer Reihe ergänzender Versuche habe ich Herrn Dr. Maximilian Ehrenstein für verständnisvolle Unterstützung zu danken. St.

[3]) Für die wiederholte kostenlose Überlassung möchten wir dem Werk auch an dieser Stelle aufrichtig danken.

[4]) Präparat von C. W. Heraeus. Die Beschaffenheit des Chlorürs scheint nach gelegentlichen Beobachtungen von Bedeutung für die Schnelligkeit, mit der ohne Impfen Reduktion zu kolloidaler Metallösung erfolgt.

Digitized by Google

vom Normaldruck sind vernachlässigt. Weitere, für die Reproduzierbarkeit unserer Ergebnisse irgendwie wesentliche Bedingungen vermögen wir weder in der verwendeten Apparatur, noch in sonstigen Einzelheiten zu finden.[1]) Angaben über Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme beziehen sich jeweils auf 100 ccm.

Hydrierung von Benzal-acetophenon.

Die Darstellung des ungesättigten Ketons erfolgt am einfachsten[2]) über sein Salzsäure-additionsprodukt, das sich bei der Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf ein Gemenge von Acetophenon und Benzaldehyd[3]) unter etwas abgeänderten Bedingungen so gut wie quantitativ bildet: Molekulare Mengen Acetophenon und Benzaldehyd werden in Eisessig (= der Menge des angewandten Acetophenons) gelöst und unter Eiskühlung mit trockener gasförmiger Salzsäure gesättigt. Die Lösung färbt sich braun und erstarrt rasch zu einem Krystallbrei des Hydrochlorids, der nach 12stündigem Stehen abgesaugt und mit wenig gekühltem Eisessig gewaschen wird. Schwach gelbliche Blättchen vom Zersetzungsp. 120°. Ausbeute 85 Proc., die bis auf 94 Proc. gesteigert werden kann, wenn man Mutterlaugen vorangehender Versuche zum Lösen neuer Mengen der Ausgangsmaterialien verwendet. Wir haben bis 150 g Acetophenon in einem Ansatz verarbeitet. Zur Darstellung des ungesättigten Ketons wird das im Vakuum sorgfältig getrocknete rohe Hydrochlorid in einem genügend geräumigen Kolben an der Pumpe im Ölbad auf 150° erhitzt, bis die stürmische Gasentwicklung beendet ist. Der Rückstand erstarrt rasch zu chlorfreiem Benzalacetophenon, das für die meisten Zwecke genügend rein sein dürfte. Schmelzp. 54°; Ausbeute 95 Proc. d. Th.

a) Benzylacetophenon (II).

Verwendet 10 g Keton in 80 ccm Aceton und 4 ccm Palladiumlösung. $t = 17{,}3°$ (17,2—17,5°). Die Reduktion wurde nach Aufnahme von 1150 ccm Wasserstoff abgebrochen. Ber. (17,3°, 760 mm): 1144 ccm. Dauer: 1 1/2 Stunden. Das gebildete Keton wurde in üblicher Weise mit Äther isoliert und hinterblieb als farbloses Öl, das beim Erkalten vollständig erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus 10 ccm eiskaltem Methylalkohol 9,4 g glänzende, weiße Täfelchen. Schmelzp. 71—72°. Aus der Mutterlauge lassen sich noch weitere 0,5 g gewinnen. Konz. Schwefelsäure löst lichtgelb mit schwachgrünlicher Fluorescenz; die Lösung tingiert beim Ablauf nicht. Umkrystallisieren aus Methylalkohol ist vorzüglich geeignet, um etwas überreduziertes Keton von demnach beigemengtem Carbinol zu trennen.

---

[1]) Für alle Fälle findet sich eine Skizze und weitere Einzelheiten in der Dissertation von Hans Grindel.

[2]) Nach unveröffentlichten Versuchen von F. Straus und Walter Beyer.

[3]) A. 284, 2 (1895).

Digitized by Google

b) α,γ-Diphenyl-propylalkohol (III).[1])

Verwendet 10 g Keton in 80 ccm Aceton und 10 ccm Palladiumlösung. $t = 17{,}6°$ (17,0—17,9°), abgebrochen nach Aufnahme von 2300 ccm. Ber. (17,6°, 760 mm): 2291 ccm. Dauer: 166 Minuten; für das zweite Molekül verlangsamte sich die Geschwindigkeit kontinuierlich von 8 auf schließlich 18 Minuten (bisher 2—5 Minuten).

Das in üblicher Weise mit Äther isolierte Carbinol bildet ein wasserklares Öl (9,6 g), das bei gewöhnlichem Druck von 318—320° konstant überging, und auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war; in Kohlensäure-Äther erstarrte es zu einer glasigen Masse. Besser destilliert man im Vakuum: Siedep.$_{18}$ 195°. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich der Alkohol intensiv citronengelb, doch tritt keine glatte Lösung ein.

0,2883 g Subst.: 0,8968 g CO_2, 0,2001 g H_2O.

$C_{15}H_{16}O$	Ber. C 84,86	H 7,60
	Gef. „ 84,84	„ 7,76.

Das *Phenylurethan* entsteht leicht, wenn das Carbinol mit der berechneten Menge Phenylisocyanat schwach angewärmt wird und 24 Stunden stehen bleibt. Schöne lange, weiße Nadeln aus Petroläther (Siedep. 80 bis 100°); Schmelzp. 83—84°. Ausbeute (für eventuelle Bestimmung des Carbinols in Gemischen) 1,3 g Rohprodukt aus 1 g.

0,1683 g Subst.: 6,55 ccm N (20,3°, 763 mm).

$C_{22}H_{21}O_2N$	Ber. N 4,23	Gef. N 4,48.

Zur *Verseifung* wurden 5 g des Urethans mit 8 g Kaliumhydroxyd und 50 ccm Alkohol einen Tag lang gekocht, Siedep.$_{18}$ 195—197° (2,9 g). Auch dieses Öl war nicht zur Krystallisation zu bringen.

Bei der Darstellung zu präparativen Zwecken haben wir bis 20 g Keton in 125 ccm Aceton mit 10—12 ccm Palladiumlösung in 4—5 Stunden reduziert. Ausbeute: 18 g an destilliertem Carbinol.

c) 1,3-Diphenylpropan (IV).

Der Ansatz entsprach dem für das Carbinol unter b) gegebenen. Auch in der Reaktionsgeschwindigkeit stimmen beide Versuche bis zur Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff befriedigend überein. Nach diesem Punkt trat eine erhebliche Verlangsamung ein, s. Fig. 1. Aufgenommen: 3250 ccm (ber. für $3H_2$: 3450 ccm, 18,8°, 760 mm). Das in üblicher Weise isolierte Reaktionsprodukt war uneinheitlich und ergab bei der Destillation 7,2 g vom Siedep.$_{21}$ 163—167° und 2 g α,γ-Diphenyl-propylalkohol (Siedep.$_{21}$ 187°, Schmelzp. des Phenylurethans 83,5—84,5°, Mischprobe). Die Hauptfraktion ging unter gewöhnlichem Druck konstant bei 293° über, reagierte nicht mit

[1]) Perkin, Soc. **59**, 1008 (1891); Harries u. Hübner, A. **296**, 325 (1897); Bauer, C. r. **154**, 1094 (1912).

Digitized by Google

Phenylisocyanat, war nach der Analyse sauerstofffrei und mit 1,3-Diphenylpropan identisch. Tetranitroprodukt (1,3 g aus 1 g): weiße Nädelchen aus Chloroform. Schmelzp. 162—164°.

Die erhaltenen Ausbeuten an Kohlenwasserstoff und Carbinol stimmen mit der Wasserstoffaufnahme, die 2 g Carbinol neben 8 g Kohlenwasserstoff erwarten läßt, befriedigend überein. Bei einer Wiederholung des Versuches mit der halben Menge Benzal-acetophenon wurde die Reduktion bis zur Aufnahme der für $3H_2$ berechneten Menge fortgesetzt (1714 ccm statt ber. 1715 ccm bei 16,8° und 760 mm). Das erhaltene Öl ging ohne Vorlauf und Rückstand konstant bei 292—263° über und reagierte nicht mit Phenylisocyanat.

Hydrierung von p,p-Dimethoxybenzal-acetophenon (X).

a) p,p-Dimethoxybenzyl-acetophenon (XXVII).

Verwendet: 20 g p,p-Dimethoxybenzal-acetophenon (Schmelzp. 101—102°) in 150 ccm Aceton und 15 ccm Palladiumlösung. $t = 17°$ (16,7—17,3°). Die Reduktion setzte nach wenigen Minuten ein; die anfangs tiefschwarze Lösung begann nach der Aufnahme von 900 ccm stark zu flocken und blieb bis zum Ende hellgrünlich und fast wasserklar. Die Wasserstoffaufnahme begann mit 2,5 Minuten und nahm ganz gleichmäßig auf 8,5 Minuten ab. Dauer: 94 Min. Abgebrochen nach 1800 ccm; ber. für 1 H_2: 1775 ccm (17°, 760 mm).

Das in üblicher Weise isolierte Reduktionsprodukt krystallisierte rasch vollkommen durch, zeigte aber auch nach mehrfachem Umkrystallisieren aus eiskaltem Methylalkohol, aus dem es in sternförmig gruppierten einheitlich aussehenden Nadeln anschießt, einen unveränderten unscharfen Schmelzpunkt: (41—42° beträchtliches Sintern, 44—45° trübe Schmelze, die ziemlich scharf bei 50° klar wird). Solche Präparate geben mit konzentrierter Schwefelsäure eine orange gefärbte tingierende Lösung, enthalten also noch unverändertes ungesättigtes Keton als Beimengung, das den Schmelzpunkt des gesättigten Ketons nicht erniedrigt, also offenbar Mischkrystalle mit ihm bildet. Aus den Präparaten lassen sich aber Derivate des gesättigten Ketons und daraus das reine Keton selbst erhalten, immerhin wird es sich empfehlen, zu seiner Darstellung von einem leicht überreduzierten Keton auszugehen.

Oxim: 1,5 g in 20 ccm Alkohol blieben, mit 1 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 2 g Kaliumhydroxyd in 5 ccm Wasser versetzt, 3 Tage unter häufigem Umschütteln stehen und wurden dann noch eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Wasser fällte 1,5 g eines krystallinischen Oxims, das zunächst etwas unscharf schmolz und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol kleine Blättchen vom Schmelzp. 116—118,5° bildete.

0,2536 g Subst.: 11,35 ccm N (18,5°, 759 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N$ Ber. N 4,91 Gef. N 5,23.

Digitized by Google

Das *Semicarbazon* bildet sich merkwürdigerweise schlecht in *äthyl*alkoholischer Lösung; 3 g Keton in 20 ccm Methylalkohol wurden nach Zugabe von 2 g des Chlorhydrates der Base und 3 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser schwach erwärmt und blieben 6 Tage stehen. Auf Zugabe von Wasser fielen 3,6 g Semicarbazon. Sternförmig gruppierte Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp. 148—149°.

0,1619 g Subst.: 17,9 ccm N (18,3°, 759 mm).

$C_{18}H_{21}O_2N_3$ Ber. N 12,84 Gef. N 12,94.

Die *Spaltung* durch $^3/_4$-stündiges Erwärmen von 4 g mit 20 g Oxalsäure in 20 g Wasser lieferte das *reine* Keton; lange Säulen aus Methylalkohol, Schmelzp. 42—43°; konz. Schwefelsäure löst hellgelblich; die Lösung ist wenig charakteristisch und tingiert nicht.

0,1903 g Subst.: 0,5258 g CO_2, 0,1160 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O_2$ Ber. C 75,52 H 6,71
Gef. „ 75,38 „ 6,82.

b) p,p-Dimethoxydiphenyl-propan (XXIX).

Verwendet 4 g Keton in 50 ccm Aceton und 4 ccm Palladiumlösung. $t = 18°$ (17,8—19,3°). Aufgenommen: 1100 ccm statt ber. 1071 ccm (18°, 760 mm) Dauer: 13h 40′.

Das zunächst ölige Reaktionsprodukt erstarrte bald (3,8 g); weiße glänzende Blättchen aus Methylalkohol; Schmelzp. 45—46°[1]). Konz. Schwefelsäure bleibt ungefärbt.

0,2232 g Subst.: 0,6503 g CO_2, 0,1596 g H_2O.

$C_{17}H_{20}O_2$ Ber. C 79,64 H 7,87
Gef. „ 79,48 „ 8,00.

c) Mit 2 Mol. Wasserstoff (Gemenge von gesättigtem Keton, Alkohol und Kohlenwasserstoff).

Das Verhalten des Ketons ergibt sich aus der Kombination von 2 Versuchen, bei denen jeweils 10 g in 80 ccm Aceton mit 5 ccm Palladiumlösung mit der für 2 Mol. berechneten Wasserstoffmenge hydriert wurden. Bei dem ersten Versuch wurde das

[1]) Ein von Moureu [A. ch. [7] **15**, 131 (1898)] aus Allylchlorid mit Anisol und Aluminiumchlorid erhaltener Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 68—69°, dem die gleiche Formel zugeschrieben wurde, muß demnach anders konstituiert sein.

Digitized by Google

vollkommen krystallisierte Reaktionsprodukt im Vakuum (17 mm) destilliert; nach einem geringen Vorlauf von 225—232° (1 g) ging der größte Teil (6,4 g) konstant bei 234° über. Als Rückstand blieben 1,4 g eines dicken, gelben Öls. Da die ersten beiden rasch wieder krystallisierten Fraktionen sich aus keinem Lösungsmittel umkrystallisieren ließen, wurde die Hauptfraktion nach der gegebenen Vorschrift oximiert. Beim Erkalten krystallisierten breite, weiße, stickstofffreie Nädelchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 66—67° schmolzen und offenbar das gesuchte *Carbinol* darstellten (1,7 g). Mit dem Kohlenwasserstoff und dem gesättigten Keton gaben sie eine starke Depression. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit tief rotvioletter Farbe.

0,2638 g Subst.: 0,7214 g CO_2, 0,1714 g H_2O.

$C_{17}H_{30}O_3$	Ber. C 74,97	H 7,40
	Gef. „ 74,61	„ 7,27.

Mit Phenyl-isocyanat reagierte die Substanz nicht; bei starkem Erhitzen entstand Diphenylharnstoff. Die alkoholische Mutterlauge der Oximierung enthielt nur noch stickstoffhaltige Substanz, aus der durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol das beschriebene Oxim des gesättigten Ketons isoliert werden konnte. Schmelzp. 115,5—117°. Mischprobe.

Bei einer Wiederholung des Versuchs lieferte das krystallisierte Rohprodukt (Schmelzp. 30—35°) unmittelbar in methylalkoholischer Lösung nach der unter a) gegebenen Vorschrift, 2,4 g Semicarbazon. Schmelzpunkt 149°. Mischprobe. Der in der Mutterlauge enthaltene Anteil, 6,5 g, krystallisierte, zeigte aber einen sehr unscharfen Schmelzpunkt (40—51°, Sintern schon ab 38°) und ließ sich aus keinem Lösungsmittel umkrystallisieren. Mit konzentrierter Schwefelsäure gab er die rotviolette Farbreaktion des Carbinols, so daß in ihm übereinstimmend mit der Wasserstoffaufnahme ein Gemenge dieses Körpers mit Dianisylpropan vorliegen dürfte. Versuche, das Carbinol in dem Gemenge mit Pyridin und Benzoylchlorid zu esterifizieren und als Ester zu trennen, gaben kein Resultat.

Ebenso scheiterten Versuche, das Carbinol in ähnlicher Weise aus dem gesättigten Keton durch Reduktion mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge zu erhalten, wie Schnackenberg und Scholl[1]) das p-Dimethoxybenzhydrol aus dem zugehörigen Keton gewonnen haben.

Hydrierung von Acetophenon.

a) Phenyl-methyl-carbinol.

Verwendet 5 g sorgfältig fraktioniertes Keton (Siedepunkt 202°) in 50 ccm Aceton und 5 ccm Palladiumlösung. Die

[1]) B. 36, 655 (1903).

Digitized by Google

anfangs kolloidale und tiefschwarze Lösung begann bereits nach Aufnahme von 50 ccm Wasserstoff auszuflocken und war nach Aufnahme von 200 ccm wasserklar. Die zunächst sehr rasch einsetzende Hydrierung verlangsamte sich demgemäß und benötigte von da ab 30 bis schließlich über 60 Minuten, $t = 15^0$. Nach 7 Stunden waren 990 ccm aufgenommen (ber.: 985 ccm, 15°, 760 mm). Das Reaktionsprodukt wurde in der üblichen Weise mit Äther isoliert; nur wurde, da das Carbinol mit Acetondämpfen flüchtig ist, das abdestillierte Lösungsmittel noch dreimal über einen einfachen Aufsatz destilliert und die Rückstände vereinigt. Ausbeute: 4,8 g, die ohne Vorlauf und Rückstand von 200—201° übergingen. Das Phenylurethan[1]) krystallisierte aus Ligroin (Siedep. 80—100°) in watteartigen, seidenglänzenden, weißen Nädelchen. Schmelzp. 91—92° (1,3 g aus 1 g).

b) Äthylbenzol.

Verwendet 5 g Keton in 50 ccm Aceton und 5 ccm Palladiumlösung. $t = 13^0$. Die Geschwindigkeit verlangsamte sich für das zweite Molekül ziemlich rasch, bis auf fast 4 Stunden für die letzten 100 ccm, und kam nach Aufnahme von 1960 ccm zum Stillstand (ber. für $2\,H_2$ 1955 ccm bei 13° und 760 mm). Das wie unter a) isolierte Reaktionsprodukt war ein farbloses Öl von dem charakteristischen Geruch des Äthylbenzols, das ohne Vorlauf und Rückstand bei 136° überging (4,2 g). Schmelzpunkt des daraus erhaltenen Styrol-dibromids: 72—73° (Mischprobe).

Hydrierung von Acetyl-anisol (XII).

Das Keton war zweimal bei gewöhnlichem Druck destilliert (Siedepunkt 259—260°), auf Ton abgepreßt und nochmals aus Äther krystallisiert; Schmelzp. 37,5—38,5°.

a) Mit einem Mol. Wasserstoff (Acetylanisol, Anisylmethylcarbinol und Äthylanisol).

Verwendet: 10 g Keton in 75 ccm Aceton und 10 ccm Palladiumlösung. $t = 16{,}7^0$ (16,5—17,2°). Die Wasserstoffaufnahme setzte im Anfang verhältnismäßig rasch ein; nach 200 ccm verlangsamte sie sich auf 31 Minuten und nahm dann ziemlich unregelmäßig bis auf 70 Minuten ab. Abgebrochen nach Auf-

[1]) B. 31, 1004 (1898); ebenda ist der Siedep. 202—204° angegeben.

Digitized by Google

nahme von 1583 ccm. Ber. für H_2: 1583 ccm (16,7°, 760 mm). Das Reaktionsprodukt wurde unter Berücksichtigung seiner Flüchtigkeit in üblicher Weise isoliert. Das farblose, nach Anis riechende Öl (9,7 g) lieferte bei der Vakuumdestillation zunächst 3,5 g reines Äthyl-anisol (s. unter b) Siedep.$_{21}$ = 88,5—91°, Siedep. 766 mm, 194°. Die höher siedende Fraktion (5,8 g) ging nach wenigen Tropfen Zwischenlauf ohne Rückstand bei 138° konstant über (21 mm), war aber nicht einheitlich; sie wurde in 75 ccm Methylalkohol mit einer Lösung von 5 g Semicarbazidchlorhydrat und 7,5 g Natriumacetat in 30 ccm Wasser versetzt; die nach zweitägigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Methylalkohol wiederholt umkrystallisiert. Schmelzpunkt 193—194°. 4,9 g. Ein aus Acetyl-anisol hergestellte Vergleichspräparat schmolz bei 193—194°. Mischprobe.

Aus den methylalkoholischen Laugen des Semicarbazons fällte Wasser 1,6 g eines leicht gelblichen, gegen Permanganat und Brom gesättigten Öles, das, nach nur 2 Tropfen Vorlauf, bei 23 mm konstant bei 142—143° überging (0,9 g). Bei der kleinen Menge ist auf die Genauigkeit des Siedepunktes kein allzu großes Gewicht zu legen. Nach der Analyse liegt in dem Öl das *p-Methoxy-phenylmethylcarbinol* vor.

0,2468 g Subst.: 0,6442 g CO_2, 0,1815 g H_2O.

$C_9H_{12}O_2$	Ber. C 71,02	H 7,95
	Gef. „ 71,21	„ 8,23.

Mit Phenylisocyanat trat weder in der Kälte, noch bei kurzem Erwärmen Umsetzung ein; bei stärkerem Erhitzen erfolgte unter lebhafter CO_2-Entwicklung Bildung von Diphenylharnstoff. Offenbar war Wasserabspaltung eingetreten. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck geht unter starker Wasserabspaltung von 200—250° ein Destillat über, das stark ungesättigt ist und Bromlösung momentan entfärbt.

b) p-Äthylanisol.

Verwendet: 4 g Keton in 40 ccm Aceton und 5 ccm Palladiumlösung. t = 18° (16,7—18,7°). Aufgenommen: 1286 ccm Wasserstoff, ber. für 2 H_2: 1275 (18°, 760 mm). Das Palladium war bei diesem Versuch schon nach Aufnahme von 200 ccm vollständig ausgeflockt. Die Geschwindigkeit nahm ohne Sprung kontinuierlich um 1—2 Minuten ab und zeigte erst bei der Aufnahme der letzten 175 ccm wieder eine stärkere Verzögerung. Gesamtdauer: 9 Stunden 24 Minuten. Das in üblicher Weise unter Berücksichtigung seiner Flüchtigkeit isolierte Reaktionsprodukt, ein stark nach Anis riechendes Öl (3,6 g), ging bei 754 mm ohne Vorlauf und Rückstand konstant bei 193—194° über[1]), und war nach der Analyse sauerstofffrei.

[1]) B. 34, 1262 (1901); Siedep. 196—197°.

Digitized by Google

Hydrierung von Benzophenon.

a) Benzhydrol.

Verwendet: 5 g Keton (Schmelzp. 48—49°) in 55 ccm Aceton und 5 ccm Palladiumlösung. $t = 15{,}5°$. Die kolloidale Lösung war schon nach Aufnahme von 100 ccm größtenteils geflockt und nach Aufnahme von 200 ccm wasserklar. Die Geschwindigkeit nahm ziemlich regelmäßig von 10 auf 66 Minuten ab. Abgebrochen nach Aufnahme von 650 ccm. Ber. auf 1 H_2: 650 ccm (15,5°, 760 mm). Das in üblicher Weise isolierte Rohprodukt schmolz nach dem Abpressen auf Ton (4,7 g) bei 64—66°; weiße, seidenglänzende Nädelchen aus Ligroin; Schmelzp. 66—68°; Mischprobe.

b) Diphenylmethan.

Verwendet: 5 g Keton in 50 ccm Aceton und 7 ccm Palladiumlösung. $t = 17°$. Aufgenommen: 1304 ccm. Ber.: 1307 ccm (17°, Dauer: 760 mm). Nach Aufnahme von 700 ccm trat eine sprunghafte Verlangsamung ein (für 100 ccm $1^1/_2$, 4 und schließlich 12 Stunden). Das Reaktionsprodukt destillierte konstant ohne Vorlauf nnd Rückstand bei 258—260° und erstarrte in der Kälte zu langen Nadeln. 4,6 g; Schmelzp. 24—24,5°. Mischprobe.

Hydrierung von p,p-Dimethoxybenzophenon (XI).

a) Mit 1 Mol. Wasserstoff: (Gemisch von Keton und Dianisylmethan).

Verwendet: 4 g Keton (Schmelzp. 144°) in 150 ccm Aceton und 5 ccm Palladiumlösung. $t = 16°$ (14,6—16,4°). Das Palladium flockte sofort aus; die Lösung blieb bis zum Ende des Versuches leicht grau gefärbt. Geschwindigkeit: 25 bis schließlich 45 Min. Abgebrochen nach Aufnahme von 400 ccm. Ber. für 1 H_2: 392 ccm (16°, 760 mm). Aus dem in üblicher Weise isolierten, sofort krystallinisch erstarrenden Reaktionsprodukt konnten durch zweimalige Behandlung mit Äther 2 g Keton isoliert werden; Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol: 142,5—144,5°. Mischprobe. Die vereinigten ätherischen und alkoholischen Laugen hinterließen 1,9 g krystallinischen Rückstand, der aus Methylalkohol 1,6 g reines p,p-Dimethoxy-diphenylmethan lieferte. Mischprobe (s. unter b). Aus

Digitized by Google

den Laugen ließ sich nur der Kohlenwasserstoff neben noch etwas unverändertem Keton isolieren.

b) Dianisylmethan.

Verwendet: 4 g Keton in 150 ccm Aceton und 7,5 ccm Palladiumlösung. $t = 18{,}9°$, (17,4—19,6). Aufgenommen: 813 ccm. Ber. für $2H_2$: 791 ccm (18,9°, 760 mm). Nach der Aufnahme des ersten Mol. trat keine wesentliche Verlangsamung ein. Das zunächst ölige Reaktionsprodukt (4 g) erstarrte rasch. Weiße, glänzende Blättchen aus eiskaltem Methylalkohol; Schmelzpunkt 51—52°.

0,2411 g Subst.: 0,6982 g CO_2, 0,1564 g H_2O.

$C_{15}H_{16}O_2$	Ber. C 78,91	H 7,07
	Gef. „ 79,00	„ 7,26.

c) Dianisylmethan aus p,p-Dimethoxy-benzhydrol.

Verwendet: 3 g Carbinol vom Schmelzp. 71—72°[1]) in 40 ccm Aceton und 4 ccm Palladiumlösung. $t = 16{,}5°$. Aufgenommen: 306 ccm. Ber. für H_2: 292 ccm (16,5°, 760 mm). Das Palladium flockte während der Aufnahme der ersten 100 ccm vollständig aus. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte mit 20 und 36 Min. für die ersten 200 ccm, also ungefähr den gleichen Zeiten, die bei der unter a) beschriebenen Hydrierung des Ketons beobachtet wurden. Isoliert: 2,8 g Dianisylmethan; Schmelzp. 51—52,5°, nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol.

Hydrierung von Benzalaceton (XIII).

Verwendet: 5 g Keton (Siedep.$_{22}$ 146—147°, Schmelzp. 40 bis 42°), in 45 ccm Aceton und 5 ccm Palladiumlösung, s. Fig. 2. Stillstand nach Aufnahme von 984 ccm. Dauer: 2^h 20′. Temperatur: 18,6° (18,2—18,9°). Ber. für 1 H_2: 819 ccm (18,6°, 760 mm). Bei der Aufarbeitung wurde im wesentlichen nur darauf geachtet, neben dem zu erwartenden gesättigten Keton auch das zugehörige gesättigte Carbinol, das Phenyl-butanol (XX), zu fassen. Das in üblicher Weise isolierte Reaktionsprodukt, ein wasserklares Öl, wurde daher in wenig Alkohol gelöst, und mit 80 ccm Bisulfitlösung (40 %) 2 Tage geschüttelt. Alkohol und Äther entzog der ausgefallenen Bisulfitverbindung (7,1 g)

[1]) B. **36**, 655 (1903).

Digitized by Google

1 g eines leicht gelblich gefärbten Öles; bei seiner erneuten Behandlung mit Bisulfit blieben 0,6 g eines gelblichbraunen Öles unangegriffen, das trotz längerem Stehen nicht krystallisieren wollte. Eine Siedepunktsbestimmung der kleinen Menge ergab ungefähr 240°.[1]) Die feste Bisulfitverbindung lieferte bei der Zersetzung reines Benzyl-aceton. Siedep.$_{16}$: 111°.

Hydrierung von Anisalaceton (XVII).

Anisyl-aceton und p-Methoxy-phenyl-butanol.

Verwendet: 5 g Anisalaceton (Schmelzp. 72—73,5°) in 40 ccm Aceton und 5 ccm Palladiumlösung. $t = 16{,}5°$. Die Lösung blieb tiefschwarz und kolloidal, bis nach Aufnahme von 975 ccm ein rasches und vollständiges Ausflocken erfolgte, und die Wasserstoffaufnahme praktisch zum Stillstand kam; s. Fig. 4. Ber. für 1 H_2: 675 ccm (16,5°, 760 mm). Das ölige Reduktionsprodukt (5 g) wurde in 30 ccm Methylalkohol mit 4 g Semicarbazidchlorhydrat und 6 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser versetzt. Nach zweitägigem Stehen wurde das Semicarbazon (4 g) abgesaugt. Ganz feine weiße Nädelchen aus Methylalkohol; Schmelzp. 169—170°.[2])

Aus den gesammelten Mutterlaugen ließen sich durch Fällen mit Wasser und Aufnehmen in Äther 2,1 g eines gelblichen Öles isolieren, das nach wenigen Tropfen Vorlauf bei 22 mm und 155—156° wasserklar überging.

0,2738 g Subst.: 0,7384 g CO_2, 0,2254 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O_2$	Ber. C 73,29	H 8,95
	Gef. „ 73,57	„ 9,21.

Es liegt also zweifellos das p-Methoxy-phenyl-butanol (XXII) vor.[3]) Ein Phenylurethan war bisher nicht zu erhalten. Nach der Wasserstoffaufnahme würden sich 2,7 g gesättigtes Keton und 2,3 g Carbinol errechnen.

Bei einer Wiederholung des Versuches mit 4,5 g Keton und 3 ccm Palladiumlösung wurden 990 ccm aufgenommen (ber. für 1 H_2: 603 ccm 14,5°) und 1,9 g Semicarbazon und 2,9 g Carbinol isoliert; die Ausbeuten stimmen mit der beobachteten Wasserstoffaufnahme befriedigend überein.

---

[1]) Siedep. 236—238° nach Klages, B. 37, 2313 (1904).

[2]) B. 47, 2915 (1914). Schmelzp. 173°.

[3]) Für p-Butyl-anisol ist Siedep.$_{19}$ 120° angegeben, s. B. 37, 3999 (1904).

Digitized by Google

Hydrierung von Äthyliden-acetophenon (V).

a) Propyl-phenyl-carbinol:

Verwendet: 5,4 g Keton[1]) (Siedep.$_{18}$ = 120°) in 40 ccm Aceton und 5 ccm Palladiumlösung. t = 17,4°. Die ursprünglich tiefschwarze kolloidale Lösung flockte nach der Aufnahme von 670 ccm ziemlich rasch und vollkommen aus. Die Anfangsgeschwindigkeit war sehr groß (1—1½ Minute) nnd verringerte sich gegen Ende des ersten Mol. auf 9, schließlich während der Aufnahme des 2. Mol. auf 18 Minuten. Aufgenommen: 1775 ccm. Ber. für $2H_2$: 1762 ccm (17,4°, 760 mm).

Wasserklares Öl (5,2 g), Siedep.$_{19}$: 114—115°. Es erstarrte in Kohlensäure-Äther zu warzenförmig angeordneten Nadeln; Schmelzp. 14,5°.[2])

0,1858 g Subst.: 0,5436 g CO_2, 0,1566 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O$	Ber. C 79,95	H 9,40
	Gef. „ 79,82	„ 9,43.

b) n-Butylbenzol.

Verwendet: 5 g Keton in 40 ccm Aceton und 5 ccm Palladiumlösung. t = 15,7°. In dem Verhalten des Palladiums und der Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme stimmte der Versuch mit dem vorangehenden überraschend gut überein (s. Fig. 2). Gesamtaufnahme: 1437 ccm. Ber. für $3H_2$: 1435 ccm (15,7°, 760 mm).

Wasserklares, angenehm riechendes Öl (4,6 g), das konstant zwischen 181—182° bei gewöhnlichem Druck überging.

0,1865 g Subst.: 0,6109 g CO_2, 0,1767 g H_2O.

$C_{10}H_{14}$	Ber. C 89,48	H 10,52
	Gef. „ 89,36	„ 10,60.

Hydrierung von Dibenzal-aceton (XIV).

Verwendet: 5 g Keton (Schmelzp. 111,5—112,5°) in 65 ccm Aceton und 5 ccm Palladiumlösung. t = 15°. Ber. für $2H_2$: 1009 ccm, für $3H_2$: 1513 ccm (15°, 760 mm) (s. Fig. 3). Die Lösung nahm zum Beginn der Reaktion einen eigentümlichen braun-grünen Ton an, der allmählich mehr dunkelgrün wurde, trübte sich nach etwa 700 ccm milchig, durch Ausscheidung eines fein krystallinischen, weißen Körpers, der aber gegen Ende der Reaktion wieder verschwand. Das ölige Reaktionsprodukt destillierte im Vakuum (20 mm) ohne Vorlauf konstant bei 215° (3,8 g). Es blieb ein nicht unerheblicher, höher siedender Rückstand, der erst über 250° in dicken, gelben Tropfen überzugehen begann. Aus dem im Kolben verblei-

[1]) A. 384, 124 (1911).

[2]) Das Carbinol ist bisher nur als Öl beschrieben, s. B. 37, 2312 (1904); C. 1901, II, 623; C. 1904, II, 216; C. 1911, I, 1855.

Digitized by Google

benden Rückstand ließen sich mit Äther weiße, gegen 170° schmelzende Krystalle isolieren.

Zur Prüfung auf Dibenzyl-carbinol (XXI) wurde die Hauptfraktion nach der Vorschrift von Pechmann[1]) oximiert. Durch fraktionierte Krystallisation ließen sich so 2,6 g Oxim in feinen, glänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 93—95°[2]) isolieren und aus der Mutterlauge 0,5 g eines stickstofffreien, von 40—46° schmelzenden Körpers erhalten, der mit dem von Borsche dargestellten Carbinol (Schmelzp. 47—48°) identisch sein dürfte. Für weitere Reinigung reichte die kleine Menge nicht aus, da das Carbinol sich nur durch Destillation reinigen läßt. Ebenso verlief eine Wiederholung der Hydrierung, wenn auch die absolute Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme etwas geringer war.

Zusatz von $^1/_2$ ccm Gummilösung nach Skita änderte das Resultat in keiner Weise; die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme war sogar wesentlich geringer als bei dem beschriebenen Versuch (s. Fig. 3). Aufgenommen: 1235 ccm statt ber. 1032 ccm, 21,5°, 760 mm). Die von dem Palladium filtrierte Lösung nahm, als sie mit 5 ccm frischer Palladiumlösung versetzt und weiter hydriert wurde, nichts mehr auf, trotzdem sie erst nach 70 Minuten vollständig ausgeflockt war.

Hydrierung von Dianisal-aceton (XVI).

Verwendet: 5 g Keton (Schmelzp. 129°) in 85 ccm Aceton und 5 ccm Palladiumlösung. Auf Zusatz der letzteren flockte etwas Keton aus, das sich aber im Verlaufe der Reduktion wieder vollkommen löste. $t = 20{,}3°$. (19,7—21,2°). Ber. für $2H_2$: 818 ccm (20,3°, 760 mm). Die Aufnahme der ersten 800 ccm erfolgte fast konstant in 5—7 Minuten, dann trat eine leichte Verlangsamung auf 10,5 und 12,5 Min. ein (s. Fig. 4), Stillstand bei 1083 ccm. Im Anfang wurde die gleiche eigentümliche braungrüne bis grüne Farbe der Lösung beobachtet, wie sie bei der Hydrierung des Dibenzalacetons erwähnt worden ist. Bei einer Wiederholung wurden 1120 ccm, statt ber. für $2H_2$: 811 ccm aufgenommen.

Das Reaktionsprodukt, ein wasserklares Öl, ist gegen Permanganat gesättigt und erstarrt vollkommen zu kleinen, weißen Nädelchen, die aber trotz mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol weiter unscharf zwischen 55 und 75° schmelzen. Bei der Behandlung der Lösung in 30 ccm Methylalkohol mit 4 g Semicarbazidchlorhydrat und 6 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser wurden nach 2 Tagen 1,3 g Semicarbazon erhalten. Weiße, glänzende Blättchen aus Methylalkohol; Schmelzp. 151 bis 153,5°.

---

[1]) A. **261**, 187 (1891).

[2]) Der Schmelzpunkt ist in der Literatur teils mit 92° [A. **261**, 187 (1891), ferner B. **34**, 1999 (1901)], teils mit 95—96° [B. **45**, 49 (1912) ferner A. **378**, 285 (1911)] angegeben.

Digitized by Google

0,1461 g Subst.: 15,05 ccm N, (18,1°, 759 mm).

$C_{20}H_{26}O_2N_2$ Ber. N 11,83 Gef. N 12,04.

0,5 g lieferten bei der Spaltung durch $^1/_2$-stündiges Erwärmen mit 20 g Oxalsäure in 20 ccm Wasser 0,3 g rasch erstarrendes Dianisyl-aceton. Lange, weiße Nadeln aus Ligroin; Schmelzp. 54—55°. Der Schmelzpunkt des Ketons ist von Borsche[1]) mit 52° angegeben.

Die methylalkoholischen Mutterlaugen des Semicarbazons lieferten, mit Wasser gefällt, 3,7 g eines stickstofffreien, gelblichen Öles, das rasch zu feinen, weißen Nädelchen erstarrte. Gut ausgebildete, weiße, prismatische Nadeln, aus Methylalkohol. Schmelzp. 80—81,5°. 3,1 g.

0,2826 g Subst.: 0,7876 g CO_2, 0,2118 g H_2O.

$C_{19}H_{24}O_2$ Ber. C 75,96 H 8,06
Gef. „ 76,03 „ 8,39.

Es lag also das noch unbekannte p,p-Dimethoxy-1,5-diphenyl-pentanol-3 (XXIII) vor. Merkwürdigerweise konnte der Körper trotz wiederholter Versuche mit Phenylisocyanat nicht in Reaktion gebracht werden.

Hydrierung von Cinnamyliden-acetophenon (VI).

1,5-Diphenyl-pentan.

Verwendet: 5 g Keton (Schmelzp. 102—103°) in 60 ccm Aceton und 5 ccm Palladiumlösung. $t = 14{,}2°$ (12,4—15°). Ber. für $4H_2$: 2012 ccm (14,2°, 760 mm). Die Lösung färbte sich bei der Reduktion durchsichtig hellgrün und war nach Aufnahme von 1000 ccm vollkommen ausgeflockt (s. Fig. 3). Isoliert ein farbloses Öl, das schon bei der ersten Destillation ohne Vorlauf und Rückstand konstant überging. Siedep.$_{20}$ 185°. 4,5 g; es war sauerstofffrei.

0,1510 g Subst.: 0,5029 g CO_2, 0,1200 g H_2O.

$C_{17}H_{20}$ Ber. C 91,01 H 8,99
Gef. „ 90,83 „ 8,89.

Tetranitro-produkt (nach der Vorschrift von Borsche[2]) schöne, weiße Nadeln aus Eisessig; Schmelzp. 125—126,5° (Borsche: 126°).

---

[1]) B. 45, 49 (1912).
[2]) B. 45, 3721 (1912).

Digitized by Google

Hydrierung von Zimtaldehyd.

a) Erschöpfende Behandlung mit Wasserstoff (Hydrozimtaldehyd und Propylbenzol).

20 g Aldehyd (dreimal im Vakuum fraktioniert, Siedep.$_{19}$ 123°), in 150 ccm Aceton und 10 ccm Palladiumlösung. $t = 15{,}7°$ (14,4—17,5°). Die Lösung blieb wenige Minuten tiefschwarz, dann wurde sie unter teilweisem Ausflocken des Palladiums hell- bis graugrün, wasserklar erst nach Aufnahme von 6000 ccm. Diesen drei Perioden entsprechend wurden die ersten 200 ccm sehr rasch in je 1,5 Minuten aufgenommen, dann trat jeweils nach 300—500 ccm eine Verlangsamung von 30 Sekunden pro 100 ccm ein, so daß nach einer Aufnahme von 5400 ccm die Geschwindigkeit auf 15—16 Minuten gesunken war. Dann folgte ein überraschend plötzliches Abklingen, offenbar durch Ermüdung des Katalysators, denn 4 ccm Palladiumlösung brachten die Absorption wieder sehr rasch mit 2—3,5 Minuten in Gang; sie kam von dieser Geschwindigkeit aus nach einer Aufnahme von 7498 ccm plötzlich zum Stehen, trotzdem die Lösung noch kolloidal war (Gesamtdauer: 24 Stunden). Ber. für $2H_2$: 7172 ccm (15,7°, 760 mm); es waren also *über 2 Mol.* aufgenommen. Das Reaktionsprodukt wurde in der für flüchtige Produkte üblichen Weise vom Aceton getrennt, und gab an Bisulfit nichts ab. Ausbeute: 18,5 g eines wasserklaren Öles. Seine Destillation (761 mm) lieferte eine kleine, bis 230° übergehende Fraktion (4 g), eine Hauptfraktion: Siedep. 230—240° (10,8 g), beide gegen Permanganat gesättigt, dann unter Auftreten von Zersetzungsdämpfen 1,4 g eines gelblichen, ungesättigten Destillats und 0,8 g Rückstand als dickes, rotbraunes Öl. Die beiden ersten Fraktionen zerfielen glatt in Propylbenzol: Siedep.$_{768}$ 157,5—158° [1]) (2,3 g) und in Hydrozimtalkohol: Siedep. 232° (10,9 g); Schmelzpunkt des Phenylurethans nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther: 47—48°; ebenso ein Vergleichspräparat aus Hydrozimtalkohol [2]), den wir der Liebenswürdigkeit der Firma Schimmel & Co. verdanken. Mischprobe. Aus den höher siedenden Anteilen des Rohproduktes war ein krystallisiertes Phenylurethan nicht zu erhalten.

[1]) Siedep. nach Beilstein, 3. Aufl., II, 28: 157°.

[2]) B. 33, 2300 (1900) Anm.

Digitized by Google

b) Mit einem Mol. Wasserstoff (Zimtaldehyd, Propylbenzol und Hydrozimtalkohol).

Verwendet: 10 g Aldehyd in 75 ccm Aceton und 5 ccm Palladiumlösung. Bei der Behandlung mit Bisulfit wurden diesmal 5,5 g einer krystallisierten Bisulfitverbindung gewonnen, die bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure 2,6 g eines gelben, stark nach Zimtaldehyd riechenden Öles lieferten; Siedep.$_{23}$ 128—130°. Zur Identifizierung und Gehaltsbestimmung wurden 1,2 g in Schwefelkohlenstofflösung bromiert (Verbrauch an Bromlösung: 22 ccm, statt ber. 24 ccm), und das ölige Dibromid nach den Angaben von Straus[1]) in Monobromzimtaldehyd übergeführt. 1,5 g weiße Blättchen, nach dem Anreiben mit eiskaltem Methylalkohol Schmelzp. 70,5—72,5°. Mischprobe. (4,2 g reiner Zimtaldehyd lieferten, auf gleiche Weise behandelt, 5,1 g Monobromzimtaldehyd.) Die wäßrige, von der krystallisierten Verbindung getrennte Bisulfitlösung gab bei der Zersetzung 0,9 g eines gelblichen, nach Zimtaldehyd riechenden Öles, das an der Luft in Zimtsäure überging. Schmelzp. 129 bis 132°. Mischprobe. Hydrozimtaldehyd war also nicht in nachweisbaren Mengen entstanden.

Die alkoholisch-ätherische, mit Bisulfit behandelte Lösung enthielt ein gelbliches Öl (4,3 g), das sich wieder in 0,9 g Propylbenzol (Siedep.$_{763}$ 160°) und 1,8 g Hydrozimtalkohol (Siedep. 230—233°, Schmelzpunkt des Phenylurethans: 47—48°, Mischprobe) auseinanderfraktionieren ließ. Die bei der ersten Destillation ebenfalls wieder beobachteten, unter Zersetzung übergehenden, höher siedenden Anteile (Zimtalkohol?), waren gegen Permanganat und Bromlösung ungesättigt. Das krystallisierte Dibromid war aber ebensowenig zu erhalten, wie das in der Literatur beschriebene Phenylurethan; aus einem Präparat von Zimtalkohol, das wir ebenfalls wieder der Liebenswürdigkeit der Firma Schimmel & Co. verdankten, bildete es sich rasch und leicht. Filzige Nadeln; Schmelzp. 90,5—91,5° aus hochsiedendem Petroläther.[2])

c) Hydrierung von Zimtalkohol (Propylbenzol und Hydrozimtalkohol).

Verwendet: 10 g frisch destillierter Alkohol (Siedep.$_{18}$ 150°) in 75 ccm Aceton und 5 ccm Palladiumlösung. Die Lösung

[1]) B. 42, 2866 (1909). [2]) C. 1910, I, 1720.

Digitized by Google

war nur im ersten Augenblick kolloidal und flockte sehr rasch vollständig aus. $t = 20^3/_4{}^0$. Die Wasserstoffaufnahme setzte trotzdem mit sehr gleichbleibender Geschwindigkeit (4—5 Minuten) ein und kam von dieser Geschwindigkeit aus nach der Aufnahme von 2474 ccm zum Stillstand. Ber. für $1\,H_2$: 1799 ccm ($20^3/_4{}^0$, 760 mm). Das wie beschrieben isolierte Reaktionsprodukt ließ sich durch fraktionierte Destillation trennen in 1,6 g Propylbenzol, $Siedep._{757,5}$ 157—160° und 5,6 g Hydrozimtalkohol, Siedep. 232°.

d) Erschöpfende Hydrierung des Zimtaldehyds unter den von A. Skita[1]) angegebenen Bedingungen (Hydrozimtalkohol und wenig Hydrozimtaldehyd).

Verwendet: 10 g Aldehyd in 100 g Alkohol mit 6,6 ccm einer $1^1/_2$-proc. Palladiumchlorürlösung, 13,4 ccm Wasser und *40 ccm 1-proc. Gummilösung.* $t = 18°$. Die ursprünglich tiefschwarze, kolloidale Lösung begann erst zu flocken, als etwas *über* 1 Mol. aufgenommen war. Die Wasserstoffaufnahme verlief mit langsam und ganz gleichmäßig abnehmender Geschwindigkeit, beginnend mit 3,5—4,5 Minuten, sank auf 5—6 Minuten während der Aufnahme von 1800 ccm und kam aus einer Geschwindigkeit von 11 Minuten *nach Aufnahme von 3265 ccm* zum Stillstand. Gesamtdauer: 5 Stunden 40 Minuten. Ber. für $1\,H_2$: 1808 ccm (18°, 760 mm). Der Alkohol wurde nach der Filtration dreimal über eine kleine Kolonne destilliert. Bei der Behandlung des Rückstands mit Bisulfit entstand keine krystallisierte Verbindung; die wäßrige Lauge lieferte bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme 1,9 g gelbliches Öl, das bei gewöhnlichem Druck von 210—215° überging. 1,2 g in 8 ccm Alkohol gaben, mit 0,8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser versetzt und nach eintägigem Stehen mit Kohlendioxyd neutralisiert, ein krystallisiertes Oxim. Lange Prismen aus verdünntem Alkohol; Schmelzpunkt 91—94° (0,5 g). Schmelzpunkt des *Hydro*zimtaldoxims: 93—94,5°.[2])

Nicht mit Bisulfit reagiert hatten 7,7 g gelbliches Öl, das bei 23 mm ohne Vorlauf und mit nur minimalem braunen Rückstand bei 125—126° überging (7,4 g). Siedep. 231—233°, 751 mm: *ohne Vorlauf* (6 g), Schmelzpunkt des Phenylurethans 47—48°. Mischprobe mit dem Phenylurethan des Hydrozimtalkohols (1,8 g aus 1 g). Die geringe Menge Nachlauf (Siedepunkt 250—280°) und Rückstand lieferte, vereinigt, bei der Destillation (20 mm) etwa 1 g eines von 210—218° übergehenden gelblichen, gegen Permanganat ungesättigten Destillats, das aber kein krystallisiertes Phenylurethan lieferte. Zimtalkohol ist also nicht sicher nachgewiesen.

---

[1]) B. 48, 1486 u. 1685 (1915); s. a. Houben-Weyl, a. a. O.

[2]) B. 26, 1971 (1893).

Digitized by Google

e) Mit einem Mol. unter den von A. Skita angegebenen Bedingungen (Zimtaldehyd, Hydrozimtalkohol und Hydrozimtaldehyd).

Verwendet: 20 g Aldehyd in 200 ccm Alkohol und 15 ccm 1-proc. Palladiumchlorürlösung, 40 ccm 2-proc. Gummilösung und 60 ccm Wasser. $t = 16°$. Die Lösung enthielt bis zum Schluß kolloidale Anteile, wenn auch ein Teil des Palladiums ausgeflockt war. Die Wasserstoffaufnahme nahm von 1,25 Minuten gleichmäßig bis zu 8 Minuten ab. Abgebrochen nach 3600 ccm. Gesamtdauer: $2^1/_2$ Stunden. Ber. für $1\,H_2$: 3592 ccm (16°, 760 mm). Das stark ungesättigte Reaktionsprodukt (19,8 g gelbes Öl), wurde in Anlehnung an die Skitasche Vorschrift unter gewöhnlichem Druck (754 mm) destilliert; es färbte sich dabei zunehmend braun. Erhalten nach wenigen Tropfen Vorlauf (ab 226°): 14,8 g, Siedep. 231—253° (Hauptmenge· 232°, dann allmählich steigend), etwa 1 g bis 255°, dann stieg die Temperatur rasch unter Zersetzung. Im Kolben blieben 2,3 g dunkelbrauner, zäher Rückstand. Die Destillation ist also anders verlaufen, als es nach den Angaben von A. Skita zu erwarten war. Die Destillate wurden daher in Alkohol vereinigt und in überschüssige Bisulfitlösung eingegossen. Unangegriffen blieben 7,9 g; daneben wurden 8,6 g einer weißen Bisulfitverbindung erhalten, die, zusammen mit ihrer Mutterlauge, zunächst mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurden und hierbei 2,4 g Zimtaldehyd lieferten. Siedep.$_{14}$ 128—132°. 0,5 g entfärbten in Schwefelkohlenstoff 5,5 ccm einer verdünnten Bromlösung statt berechnet 6 ccm und lieferten 0,5 g Monobromzimtaldehyd; Schmelzp. 71,5—72,5°. Mischprobe (s. früher). Bei der geringen Ausbeute an Aldehyd wurde erneut soda-alkalisch erwärmt und dabei 1,5 g Hydrozimtaldehyd gewonnen, Siedep.$_{763}$ 214—215°, Oxim (s. unter d): Schmelzp. 91—94°. Von den indifferenten Reduktionsprodukten gingen 60 Proc. *ohne* Vorlauf (Propyl-benzol) von 230—231° über, dann stieg die Temperatur ohne Zersetzung dauernd bis gegen 300°. Die verschiedenen Fraktionen gaben, einzeln mit Phenylisocyanat umgesetzt, alle das von 47—48° schmelzende Urethan des Hydrozimtalkohols, doch läßt der stets etwas unscharfe Schmelzpunkt auch der umkrystallisierten Präparate vermuten, daß noch ein anderes Urethan in kleinen Mengen beigemengt war. Das Phenylurethan des Zimtalkohols war aber trotz aller darauf gerichteten Mühe auch aus den Mutterlaugen nicht zu isolieren.

Hydrierung von Benzaldehyd.

a) Mit 2 Mol. H_2 zu Toluol.

Verwendet: 10 g frisch destillierter Aldehyd in 50 ccm Aceton und 6 ccm Palladiumlösung, $t = 14{,}5°$. Die ursprünglich kolloidale Lösung war nach Aufnahme von 200 ccm fast vollkommen geflockt. Die Geschwindigkeit nahm von da ab sehr allmählich von etwa 7 bis etwa 40 Minuten (bei 4000 ccm) ab. Die stark verlangsamte Reaktion setzte nach Zugabe von 5 ccm

Digitized by Google

Palladium zur filtrierten Lösung erneut mit ihrer der zweiten Stufe entsprechenden Geschwindigkeit ein. Stillstand bei 4868 ccm.[1]) Ber. für $2H_2$: 4534 ccm (14,5°, 746 mm). Gesamtdauer: etwa 21 Stunden. Erhalten 6,3 g eines farblosen Öles. Nach einem geringen Vorlauf (1,1 g) ging die Hauptmenge (3,8 g) von 103—106° als farbloses, nach Toluol riechendes Öl über. $n_D^{13,0°}$: 1,4921, Rückstand = 0,4 g, der sich beim Stehen bräunlich färbte und in geringer Menge Benzoesäure abschied (Schmelzp. 118—120°, Mischprobe).[2])

b) Mit etwa 1 Mol. H_2 (Benzaldehyd, Benzylalkohol und Toluol).

Es sollte mit diesem Versuch festgestellt werden, ob schon Toluol gebildet wird, ehe aller Benzaldehyd verbraucht ist. Wegen der unvermeidlichen Verluste bei der Isolierung wurden 20 g Aldehyd in 125 ccm Aceton mit 10 ccm Palladiumlösung und 5100 ccm Wasserstoff reduziert (statt ber. für $1H_2$ 4566 ccm bei 16°, 746 mm). Die Lösung blieb bis nach Aufnahme von 700 ccm kolloidal; die Anfangsgeschwindigkeit von 1—2 Minuten sank allmählich auf 3 bis schließlich 6 Minuten. Nach dem Stehen über Nacht setzte die Hydrierung nur stark verlangsamt mit 25—35 Minuten wieder ein und wurde, wie oben angegeben, abgebrochen. Das Reduktionsprodukt wurde, in ätherischer Lösung 4—5mal mit Bisulfit geschüttelt. Der nicht in Reaktion getretene Anteil (10,6 g) lieferte 1,9 g vom Siedepunkt 90—123°, die bei nochmaliger Destillation fast ohne Vorlauf bei 103—106° übergingen = Toluol, und ohne Zwischenfraktion 5,3 g Benzylalkohol, Siedep. 198—200°. Identifiziert durch das *Phenylurethan*, das noch nicht beschrieben scheint: 1,1 g blieben mit 1,2 g Phenylisocyanat nach schwachem An-

[1]) Bei diesen und den folgenden Versuchen mit Benzaldehyd überschritt die Wasserstoffaufnahme den berechneten Wert um 5—7 Proc.; ein Angriff des Kerns, für den wir sonst keinen Anhaltspunkt fanden, kommt nicht in Frage, sondern vermutlich eine kleine Undichtigkeit der Apparatur. Da die zeitraubenden Versuche aber das Verhalten des Aldehyds genügend klar erkennen ließen, wurden sie nicht wiederholt.

[2]) Um über die mit der Isolierung verbundenen Verluste einen Anhalt zu gewinnen, wurden 5 ccm Toluol in 25 ccm Aceton in der gleichen Weise fraktioniert. Nach einer erheblichen Zwischenfraktion wurden 2 g an über 100° Siedendem wiedergewonnen.

Digitized by Google

wärmen über Nacht stehen. Das erstarrte Gemenge krystallisierte aus Petroläther (Siedep. 70—80°) in schönen, weißen Nadeln; Schmelzp. $75^1/_2$—76°.

0,1280 g Subst.: 7 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N$ Ber. N 6,17 Gef. N 6,26.

Identifizierung mit einem auf gleiche Weise aus käuflichem Benzylalkohol hergestellten Produkt (Schmelzp. $75^1/_2$—76°). Die Bisulfitlösung gab, mit Soda zersetzt, 4 g Benzaldehyd, identifiziert als Benzalazin. Schmelzp. 89—90°, Mischprobe.

c) Toluol aus Benzylalkohol.

Der verwendete Alkohol war durch Behandeln mit Bisulfit sorgfältig von Benzaldehyd befreit; $Siedep._{746}$ 201°. Verwendet: 8 g in 40 ccm Aceton und 5 ccm Palladiumlösung. $t = 16{,}5°$. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte mit fast konstanter Geschwindigkeit von 9—11 Minuten und verlangsamte sich erst gegen Ende auf 17—20. Stillstand bei 1986 ccm. Ber. für $1\,H_2$: 1800 ccm (16,5°, 740 mm); Dauer 4 Stunden 20 Minuten. Aufarbeitung wie unter a). Isoliert: 2,3 g Toluol, $Siedep._{748}$ 103 bis 107°; höher Siedendes war nicht vorhanden.

Berichtigungen.

Bd. 439, S. 177 ist die erste Zeile zu streichen.
S. 182, Zeile 15 v. o. lies statt 200 ccm 20 ccm.
S. 183, „ 7 v. o. lies statt Aldehyd Körper.
S. 184, „ 3 v. u. lies statt 5,049 g 5,049 mg.

(Geschlossen am 12. September 1924).

Digitized by Google